П. П. КОРОСТЕЛЕВ

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

СПРАВОЧНИК

П. П. КОРОСТЕЛЕВ

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И КОМПЛЕКСО-МЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

Под редакцией
докт. хим. наук,
проф. А.И.БУСЕВА

СПРАВОЧНИК



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1984

УДК 543.535.24

УДК 543.535.24

Коростелев П. П. **Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии.** М.: Металлургия, 1984. 272 с.

Приведены справочные данные о способах разложения анализируемого материала, о фотометрических и комплексометрических определениях элементов в растворах и в различных природных и производственных материалах химической и металлургической промышленности. Подробно рассмотрены рабочие методики для практического определения элементов. Дан широкий обзор реактивов (или индикаторов) и условий проведения определения элементов.

Справочник предназначен для инженерно-технических работников химико-аналитических лабораторий металлургических предприятий. Может быть полезен студентам металлургических и химических учебных заведений. Ил. 6. Библиогр. список: 26 назв.

Павел Павлович КОРОСТЕЛЕВ

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

Справочник

Под редакцией доктора химических наук А. И. БУСЕВА

Редактор издательства **Н. И. Шалимова**
Художественный редактор **Ю. И. Смурыгин**
Технический редактор **Г. Б. Жарова**
Корректоры **Т. А. Рюмина, В. М. Гриднева**

ИБ № 275

Сдано в набор 16.08.83. Подписано в печать 09.11.83. Т-21051. Формат бумаги 84×108[1]/32. Бумага типографская № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 14,28. Усл. кр.-отт. 14,6. Уч.-изд. л. 22,67. Тираж 2900 экз. Заказ № 551. Цена 1 р. 30 к. Изд. № 1043.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

$К \frac{2605000000-009}{040(01)-84}$ 49—84

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Справочник представляет собой сборник методик (рабочих прописей) определений элементов в различных природных и производственных материалах. Он содержит описание фотометрических и комплексометрических методов определений. Методики отобраны как для определений в растворах, так и в сложных материалах с применением различных реактивов и приборов. Выбор методики для практического применения предоставляется работающему в зависимости от требований точности определения, цели анализа, а также от наличия реактивов и приборов в лаборатории.

В работе над справочником наряду с отечественной литературой широко использована иностранная литература; приведен ряд методик, ранее не опубликованных в советской печати. Это расширяет возможности химика-аналитика при выполнении определения. Краткие теоретические пояснения даются только в некоторых сложных случаях как обоснования рабочих операций. Указания по приготовлению реактивов и растворов даются кратко, чаще всего отдельно или в ходе анализа.

Автор выражает сердечную благодарность своему первому учителю и наставнику кандидату геолого-минералогических наук А. И. Пономареву и кандидату химических наук Ю. И. Быковской за просмотр рукописи и ценные советы и замечания, также доктору химических наук, профессору МГУ А. И. Бусеву за научное руководство и редактирование рукописи.

Все пожелания читателей будут с благодарностью приняты автором к сведению.

Глава 1

РАЗЛОЖЕНИЕ И ПЕРЕВЕДЕНИЕ АНАЛИЗИРУЕМОГО МАТЕРИАЛА В РАСТВОР

Аналитические реакции протекают между катионами, анионами или растворимыми комплексными соединениями. Поэтому всякий анализируемый материал прежде всего должен быть переведен в раствор. Разложение металлов, сплавов, руд, горных пород и минералов достигается обработкой кислотами или сплавлением с различными плавнями. Ниже приводятся сведения о способах разложения и переведения анализируемых материалов в раствор.

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Алюминий. Хорошо растворяется в соляной кислоте; медленно — в концентрированной и разбавленной азотной и разбавленной серной кислотах. Хорошо растворяется в концентрированных растворах едких щелочей (20—40 % $NaOH$ или KOH), образуя алюминаты.

Бериллий. Хорошо растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах, а также в азотной кислоте при нагревании. На холоде азотная кислота пассивирует металл вследствие образования пленки оксида бериллия. Растворим в растворах щелочей с образованием бериллатов. Не растворяется в плавиковой кислоте.

Бор. Растворяется в кислотах-окислителях: в концентрированной азотной и серной кислотах, а также в хлорной при нагревании до выделения белого дыма. Сплавляется с едкими щелочами, образуя метабораты.

Ванадий. Растворяется на холоде в царской водке и в азотной кислоте. При нагревании растворяется в концентрированной серной и плавиковой кислотах. Сплавляется со щелочами, образуя соли ванадиевой кислоты (ванадаты). Нерастворим в разбавленных серной и соляной кислотах.

Висмут. Хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте, в смеси азотной и соляной кислот, в горячей концентрированной серной кислоте. Нерастворим в разбавленных соляной и серной кислотах.

Вольфрам. Растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот, а также в смесях кислот, содержащих фосфорную кислоту, с образованием комплексной вольфрамо-фосфорной кислоты ($H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot xH_2O$).

Растворяется в насыщенном растворе щавелевой кислоты в присутствии пероксида водорода, а также в одном 30 %-ном пероксиде водорода. Сплавляется со щелочами или карбонатом натрия в присутствии окислителей ($KClO_3$) с образованием солей вольфрамовой кислоты.

Нерастворим в серной и соляной кислотах. Концентрированная азотная кислота и царская водка окисляют вольфрам с поверхности, переводя его в нерастворимую вольфрамовую кислоту.

Гафний. Легко растворяется в смеси царской водки и плавиковой кислоты. В соляной и серной кислотах нерастворим. Легко сплавляется мокрым сплавлением со смесью концентрированной H_2SO_4 и K_2SO_4.

Германий. Хорошо растворяется в царской водке и концентрированной серной кислоте при нагревании, а также в щелочном растворе пероксида водорода. Разбавленные кислоты (HCl, H_2SO_4) на германий

действуют слабо; в азотной кислоте образуется гидрат диоксида германия.

Железо. Легко растворяется в азотной, соляной и разбавленной серной кислотах. Очень чистое железо растворяется в азотной кислоте, но почти не растворяется в соляной.

Золото. Растворяется в смеси соляной и азотной кислот, концентрированной серной кислоте при нагревании, а также в растворах цианида калия при пропускании воздуха.

Индий. Легко растворяется в разбавленной соляной и хлорной кислотах, медленно — в серной, с трудом в концентрированной азотной кислоте.

Кадмий. Растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте и горячей концентрированной серной кислоте. Плохо растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах; растворение ускоряется в присутствии пероксида водорода.

Кобальт. Растворяется в разбавленной азотной кислоте и в царской водке, а также медленно в разбавленной соляной и серной кислотах. Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют кобальт.

Лантан и другие редкоземельные элементы (РЗЭ). Легко растворяются в кислотах (HCl, HNO_3 и H_2SO_4) с образованием солей трехвалентного лантана.

Магний. Легко растворяется во всех разбавленных кислотах, в том числе в уксусной. Растворяется в концентрированных растворах хлорида аммония.

Марганец. Растворяется в разбавленных азотной, соляной и серной кислотах с образованием солей марганца (II). В концентрированной серной кислоте растворяется с выделением SO_2.

Медь Легко растворяется в азотной кислоте. Нерастворима в соляной и в разбавленной серной кислотах. Концентрированная серная кислота растворяет медь при нагревании до выделения паров H_2SO_4. Соляная кислота растворяет медь в присутствии окислителей [Fe(III), H_2O_2, HNO_3 и т. п.]. Растворяется в концентрированной бромистоводородной и иодистоводородной кислотах с образованием комплексов $(CuBr^3)^-$ или $(CuI_3)^-$.

Молибден. Легко растворяется в царской водке и в смеси плавиковой и азотной кислот, а также в концентрированной серной кислоте при нагревании до паров H_2SO_4. В разбавленной соляной кислоте растворяется при нагревании очень медленно.

Сплавляется со щелочами в присутствии окислителей (KNO_3, $KClO_3$, Na_2O_2). Концентрированная азотная кислота пассивирует молибден. Порошкообразный молибден растворим в пероксиде водорода.

Мышьяк. Растворяется в азотной и в смеси азотной и соляной кислот, в концентрированной серной кислоте при нагревании до паров H_2SO_4. Растворим в горячих растворах щелочей и в хлорной воде. Нерастворим в соляной и разбавленной серной кислотах.

Никель. Растворяется в разбавленной азотной кислоте и в смеси HCl и HNO_3. В концентрированной азотной кислоте пассивируется. Медленно растворяется в разбавленных соляной, серной и уксусной кислотах.

Ниобий. Растворяется в плавиковой кислоте с добавкой азотной кислоты. Концентрированная серная кислота с добавкой сульфата аммония или сульфата калия растворяет ниобий при нагревании до паров H_2SO_4. Сплавляется со щелочами, образуя соли-ниобаты; ниобат калия растворим в воде, ниобат натрия нерастворим. Ниобий нерастворим в царской водке и концентрированной азотной кислоте.

Олово. Растворяется в соляной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании до выделения паров H_2SO_4. В азотной кислоте образует нерастворимый осадок метаоловянной кислоты H_2SnO_3.

Палладий. Хорошо растворяется в смеси азотной и соляной кислот; растворяется в азотной и серной кислотах при кипячении, но не растворяется в соляной кислоте. Сплавляется с бисульфатом калия.

Платина. Растворяется в смеси соляной и азотной кислот, сплавляется со смесью $NaOH$ с Na_2O_2 (3 : 1).

Рений. Растворяется в азотной кислоте с образованием раствора рениевой кислоты. Концентрированная серная кислота при нагревании медленно растворяет рений. Соляная и разбавленная серная кислоты очень медленно растворяют его. Хлорная кислота растворяет рений без малейших потерь. Порошкообразный рений легко растворяется в растворах пероксида водорода.

Ртуть. Хорошо растворяется в азотной кислоте, а также в концентрированной серной при нагревании. Нерастворима в соляной кислоте и в разбавленной серной.

Свинец. Хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте. Соляная и серная кислоты растворяют свинец лишь при нагревании с образованием $H[PbCl_3]$ или $Pb(HSO_4)_2$. Растворяется в уксусной кислоте.

Селен. Растворяется в азотной кислоте с образованием растворимой селенистой кислоты H_2SeO_3. Растворяется также в царской водке. Растворим в сероуглероде и бензоле.

Серебро. Легко растворяется в азотной кислоте; при нагревании растворяется в концентрированной серной кислоте. Нерастворимо в соляной кислоте а также на холоду в серной. Растворяется в растворе цианида калия при пропускании воздуха.

Сурьма. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании до выделения паров H_2SO_4, в смеси азотной и соляной кислот, в смеси азотной и винной кислот. Нерастворима в соляной кислоте. В концентрированной азотной кислоте образует нерастворимый четырехоксид Sb_2O_4.

Таллий. Легко растворяется в разбавленной азотной кислоте. В серной кислоте растворяется труднее, в соляной — плохо вследствие образования малорастворимого хлорида таллия (I).

Тантал. Растворяется в плавиковой кислоте с добавкой азотной; сплавляется со щелочами, образуя танталаты. Нерастворим в царской водке и азотной кислоте. На него не действует плавиковая кислота (в отсутствие платины). Концентрированная серная кислота лишь при нагревании действует на металл.

Теллур. Растворяется в азотной кислоте с образованием растворимой теллуристой кислоты H_2TeO_3. Растворим в царской водке, в концентрированной серной кислоте, в растворах $NaOH$ и KCN.

Титан. Растворяется в разбавленных соляной 1 : 1 и серной 1 : 5 кислотах с образованием солей титана (III) фиолетового цвета. Очень легко растворяется в разбавленной плавиковой кислоте и в смеси плавиковой и азотной кислот. Азотная кислота пассивирует титан вследствие образования нерастворимой метатитановой кислоты. Такой пассивированный титан плохо растворяется в соляной и серной кислотах.

Торий. Легко растворяется в концентрированной соляной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот. Одна азотная кислота пассивирует металл.

Уран. Растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах, а

также в хлорной кислоте. Азотная кислота на холоде пассивирует уран [при растворении образуется нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$].

Хром. Легко растворяется в соляной а также в хлорной и в разбавленной серной кислотах. В азотной кислоте хром с поверхности пассивируется, и дальнейшее растворение его протекает очень медленно.

Церий. Легко растворяется в минеральных кислотах с образованием солей церия (III).

Цинк. Хорошо растворяется в разбавленной азотной, серной, соляной и уксусной кислотах. Цинк и его сплавы хорошо растворяются в концентрированных растворах едких щелочей (NaOH и KOH).

Цирконий. Растворяется в царской водке и плавиковой кислоте, а также в смеси плавиковой и азотной кислот. Медленно растворяется в серной и концентрированной соляной кислоте. Устойчив против действия 5 %-ной соляной кислоты даже при нагревании.

Легко переводится в раствор мокрым сплавлением (на 10—15 мл концентрированной серной кислоты добавляют 2—4 г сульфата аммония).

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Алюминий. Оксид алюминия Al_2O_3 растворяется в кислотах и растворах щелочей. После сильного прокаливания (как и природный корунд) оксид алюминия в кислотах не растворяется, его сплавляют с пиросульфатом (бисульфатом) калия или карбонатом натрия. При сплавлении в первом случае получается сульфат алюминия, во втором — алюминат натрия. Сплавляется также с бифторидом калия KHF_2.

Бериллий. Оксид бериллия BeO растворяется в кислотах и растворах щелочей. После сильного прокаливания оксид бериллия растворяется в кислотах очень медленно. Сплавляется с пиросульфатом (бисульфатом) калия и щелочами. При растворении в кислотах и сплавлении образуются соответствующие соли, при растворении в растворах щелочей — бериллаты.

Бор. Борный ангидрид B_2O_3 растворяется в воде, образуя борную кислоту. Растворяется также в кислотах.

Ванадий. Оксид ванадия (II) VO растворяется в разбавленных кислотах. Оксид ванадия (III) V_2O_3 растворяется в плавиковой и азотной кислотах. Диоксид ванадия VO_2 растворяется в кислотах и растворах щелочей. Пятиоксид ванадия V_2O_5 растворяется, образуя в зависимости от среды ионы ванадила VO_2^+ (в сильнокислой среде) или ионы ванадата VO_3^- (в щелочной среде).

Висмут. Триоксид висмута Bi_2O_3 легко растворяется в кислотах. Пятиоксид висмута Bi_2O_5 растворяется в соляной кислоте с выделением хлора, а также в растворах щелочей; нерастворим в азотной и серной кислотах.

Вольфрам. Триоксид WO_3 нерастворим в кислотах (за исключением плавиковой кислоты), но растворяется в растворах щелочей. Легко сплавляется с карбонатом натрия или с едким натром с образованием вольфраматов; а также с пиросульфатом (бисульфатом) калия. Двуоксид вольфрама WO_2 растворяется в кислотах и в растворах щелочей.

Железо. Оксид железа (II) FeO, оксид железа (III) Fe_2O_3 и оксид железа (II, III) Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей (ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}). Сплавляются также с 6-кратным количеством $KHSO_4$.

Кадмий. Оксид кадмия CdO хорошо растворяется в кислотах и не растворяется в растворах щелочей.

Кобальт. Оксид кобальта (II) CoO растворяется в разбавленных кислотах с образованием соответствующих солей. Оксид кобальта (III) Co_2O_3 и оксид (II и III) кобальта Co_3O_4 ($CoO \cdot Co_2O_3$) растворяются в соляной кислоте с выделением хлора и образованием соли $CoCl_2$. Сплавляется также со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3.

Марганец. Оксид марганца (II) MnO, оксид марганца (III) Mn_2O_3, оксид (II, IV) марганца Mn_3O_4 ($2MnO \cdot MnO_2$) и двуоксид марганца MnO_2 растворяются в соляной кислоте с выделением хлора и образованием солей Mn^{2+}.

Медь. Оксид меди (I) Cu_2O и оксид меди (II) CuO растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей. Оксид меди (I) растворяется в растворах хлорида аммония и аммиака; оксид меди (II) растворяется в растворах хлорида аммония и цианида калия.

Молибден. Триоксид молибдена MoO_3 растворяется в растворах щелочей, аммиака и в растворах карбонатов щелочных металлов с образованием соответствующих молибдатов. Другие оксиды молибдена (MoO, Mo_2O_3, MoO_2 и Mo_2O_5) легко окисляются при нагревании на воздухе и переходят в MoO_3.

Мышьяк. Триоксид мышьяка As_2O_3 растворяется в воде (10,2 г в 100 мл при 100 °C), в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием соответствующих арсенитов. Пятиоксид мышьяка As_2O_5 растворяется в воде с образованием мышьяковой кислоты.

Никель. Оксид никеля (II) NiO и оксид никеля (III) Ni_2O_3 растворяются в кислотах с образованием солей никеля (II); растворяются также в растворах аммиака и цианида калия.

Ниобий. Пятиоксид ниобия Nb_2O_5 растворяется в концентрированной серной кислоте с добавкой сульфата аммония. Сплавляется с бисульфатом калия, с карбонатом калия и едким кали.

Ртуть. Оксид ртути (I) Hg_2O растворяется в азотной кислоте, а также в концентрированной уксусной кислоте. Оксид ртути (II) HgO (желтый и более устойчивый красный) растворяется в азотной кислоте с образованием нитрата ртути; растворяется также в растворах хлоридов и иодидов щелочных металлов.

Свинец. Оксид свинца PbO растворим в разбавленной азотной и уксусной кислотах, а также в растворах щелочей. Двуоксид свинца PbO_2 нерастворим в разбавленных кислотах и слабо растворим в концентрированных растворах щелочей; хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте в присутствии пероксида водорода. Оксид свинца (II) и (IV) Pb_2O_3 ($PbO \cdot PbO_2$) и свинцовый сурик Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$) при обработке разбавленной азотной кислотой образуют нитрат свинца (II) и осадок PbO_2, который растворяется при добавлении пероксида водорода.

Сурьма. Триоксид сурьмы Sb_2O_3 растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием соответствующих солей, а также в растворах щелочей с образованием метаантимонатов; растворяется в растворах винной кислоты и сегнетовой соли с образованием антимонилтартрата $(SbO)C_4H_4O_6^-$. Пятиоксид сурьмы Sb_2O_5 растворяется в соляной кислоте и в растворах винной кислоты; растворяется в иодистоводородной кислоте с выделением свободного иода. В растворах щелочей растворяется в присутствии глицерина.

Тантал. Пятиоксид тантала Ta_2O_5 растворим в плавиковой кислоте, а также в концентрированной серной кислоте с добавкой сульфата аммония при длительном нагревании. Сплавляется с карбонатом или

пиросульфатом калия (но труднее, чем Nb_2O_5), а также со щелочами.

Титан. Оксид титана Ti_2O_3 растворим в серной кислоте, нерастворим в азотной и соляной кислотах. Двуоксид титана TiO_2 нерастворим в разбавленных кислотах и растворах щелочей; горячая серная кислота растворяет TiO_2 с образованием титанилсерной кислоты $H_2TiO(SO_4)_2$. Лучше всего TiO_2 сплавлять с бисульфатом калия или натрия; при выщелачивании такого сплава водой образуется титанилсерная кислота.

Торий. Диоксид тория ThO_2 растворяется в концентрированной соляной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот; после сильного прокаливания не растворяется в кислотах и не сплавляется с карбонатами щелочных металлов. Сплавлением с бисульфатами щелочных металлов, а также упариванием с концентрированной серной кислотой переводится в сульфат.

Уран. Диоксид урана UO_2 растворим в минеральных кислотах; при этом без доступа воздуха образуются соли четырехвалентного урана, на воздухе образуются соли уранил-иона UO_2^{2+}. При растворении UO_2 в азотной кислоте образуется нитрат уранила. Триоксид урана UO_3 растворяется в кислотах с образованием солей уранила. Смешанный оксид (триураноктооксид) $U_3O_8(UO_2 \cdot 2UO_3)$ хорошо растворяется в азотной кислоте и царской водке с образованием нитрата и хлорида уранила. В смеси ледяной уксусной и азотной кислот (20 : 1) хорошо растворяется с образованием ацетата уранила.

Хром. Оксид хрома Cr_2O_3 нерастворим в кислотах, сплавляется с карбонатом натрия или с бисульфатом калия, образуя соответственно хромат натрия или сульфат хрома. Хромовый ангидрид (триоксид хрома CrO_3) легко растворяется в воде, образуя хромовую кислоту H_2CrO_4.

Церий. Двуоксид церия CeO_2 растворяется в серной кислоте (1 : 1) при нагревании на водяной бане. Не растворяется в соляной и азотной кислотах.

Цинк. Оксид цинка ZnO растворяется в разбавленных кислотах с образованием соответствующих солей; растворяется в аммиаке и растворах щелочей с образованием цинкатов, например Na_2ZnO_2.

Цирконий. Диоксид циркония ZrO_2 растворяется в смеси соляной и азотной кислот, в плавиковой кислоте и смеси плавиковой и азотной кислот; хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте с добавкой сульфата аммония при нагревании. Сплавляется с бисульфатом или бифторидом калия, а также с карбонатом натрия или с бурой. При сплавлении с бисульфатом образуется сульфат циркония, при сплавлении с бифторидом — комплексный фтороцирконат $(ZrF_6)^{2-}$.

РАСТВОРИМОСТЬ СПЛАВОВ И ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Азот. Нитриды титана, циркония, тантала и ниобия растворяют в концентрированной серной кислоте. Нитриды титана и тантала растворяют, кроме того, в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Нитрид ванадия растворяют в смеси концентрированной серной кислоты с сульфатом калия, а также (для определения ванадия) в азотной кислоте (1 : 2). Нитрид хрома растворяют в серной кислоте (1 : 4).

Разложение нитридов титана, циркония, ниобия, ванадия и алюминия может быть проведено смесью концентрированной серной кислоты с сульфатом калия, иногда с добавкой меди в качестве катализатора. Применяют также смесь: 16 мл концентрированной фосфорной кислоты, 6 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл 20%-ного раствора бихромата калия и 2 г бисульфата калия $KHSO_4$.

Алюминий. Сплавы алюминия (дюраль, силумин) растворяют в соляной кислоте (плотностью 1,19) или в разбавленной 1 : 1. Растворяют также в 20—25%-ном растворе едкого натра (или кали), иногда в серной кислоте (1 : 1 или 1 : 5).

Бериллий. Бериллиевые бронзы (сплавы с медью) растворяют в азотной кислоте (1 : 1).

Бор. Бориды кальция, стронция, бария, никеля, кобальта и редкоземельных элементов растворяют в азотной кислоте (1 : 1). Борид скандия и титана сплавляют в железном тигле с 10-кратным количеством пероксида натрия при температуре 700—800 °С. Борид циркония сплавляют с карбонатом натрия или растворяют в смеси серной кислоты (1 : 2) с пероксидом водорода в равных количествах или спекают в никелевом тигле с 10-кратным количеством карбоната бария при 950 °С в течение 2,5—3 ч. Растворяют также в смеси пероксида водорода (1 : 3) с азотной или серной кислотой (1 : 4), а также в смеси серной (1 : 1 или 1 : 4) и азотной кислот. Борид гафния растворяют в серной кислоте (1 : 4) с добавкой азотной кислоты, борид тория в азотной кислоте (1 : 1). Борид ванадия, ниобия и тантала сплавляют в никелевом тигле с пероксидом натрия при 700—800 °С. Борид хрома растворяют в серной (1 : 4) или соляной (1 : 1) кислотах. Борид молибдена растворяют в азотной кислоте (1 : 1) или спекают с оксидом кальция при 950 °С в течение 2—3 ч в никелевом тигле. Борид вольфрама спекают с карбонатом бария при 950—1000 °С в течение 2—3 ч в никелевом тигле или сплавляют с карбонатом натрия с добавлением нитрата калия в платиновом тигле.

Ванадий. Феррованадий растворяют в разбавленной азотной или серной кислоте или в их смеси. При большом содержании кремния и углерода (>4 % Si и 1 % C) добавляют фтористоводородную кислоту и упаривают до паров серной кислоты.

Висмут. Сплавы на основе висмута растворяют в смеси перегнанной соляной и азотной кислот или в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода. Двойные сплавы висмута с медью и свинцом растворяют в азотной кислоте (1 : 1).

Вольфрам. Ферровольфрам растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот, а также разлагают сплавлением с пероксидом натрия. После прокаливания при 750 °С в течение 3—4 ч ферровольфрам полностью растворяется в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1).

Железо. Чугуны и стали растворяют в азотной (1 : 1), соляной (1 : 1) или серной (1 : 5) кислотах, иногда в смеси соляной и азотной кислот. Жаропрочные сплавы растворяют в соляной кислоте (1 : 1) или в смеси соляной и азотной кислот, иногда в серной кислоте (1 : 5).

Золото. Сплавы золота растворяют в смеси азотной и соляной кислот.

Кадмий. Сплавы на основе кадмия растворяют в азотной (1 : 1), соляной (1 : 1) или серной кислотах.

Кобальт. Сплавы для определения кобальта растворяют в серной кислоте (1 : 4), в смеси соляной и азотной кислот или в соляной кислоте, насыщенной бромом.

Кремний. Силициды титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала, хрома, молибдена и вольфрама для определения кремния сплавляют с едким натром в железном тигле. Силицид титана и вольфрама растворяют во фтористоводородной кислоте с добавкой по каплям азотной кислоты. Силицид циркония растворяют в смеси азотной, фтористоводородной и серной кислот. Силицид ниобия и тантала растворяют в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Силицид хрома растворяют в смеси соляной и фтористоводородной кислот.

Магний. Сплавы с магнием растворяют в разбавленной соляной (от 1 : 1 до 1 : 10) или разбавленной серной (1 : 3 или 1 : 5) кислотах, иногда с добавлением бромной воды или азотной кислоты. При определении кремния растворение проводят в 5%-ном растворе персульфата аммония с добавлением 2 н. раствора азотной кислоты или в 25%-ном растворе хлорида аммония, насыщенном бромом.

Марганец. Ферромарганец растворяют в соляной (1 : 1) или азотной кислоте (1 : 1). При определении кремния применяют смесь: 30 мл концентрированной серной кислоты, 40 мл концентрированной азотной и 130 мл воды; иногда растворяют в азотной или серной (1 : 4) кислоте с добавкой пероксида водорода.

Силикомарганец растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот или в соляной кислоте (1 : 1). Для определения кремния проводят сплавление с карбонатом калия—натрия при температуре 1000° С.

Медь. Бронзы растворяют в азотной кислоте (1 : 1). Оловянистые бронзы растворяют в смеси азотной и соляной кислот или азотной кислоте (1 : 1). Сурьмянистые бронзы растворяют в азотной кислоте (1 : 1). Для определения кремния растворение проводят в смеси соляной, азотной и серной кислот. Латуни растворяют в азотной кислоте (1 : 1).

Молибден. Ферромолибден растворяют в азотной кислоте (1 : 1) или в смеси соляной и азотной кислот; если растворение не полное, то остаток отфильтровывают и сплавляют с карбонатом натрия. При высоком содержании кремния обрабатывают по каплям фтористоводородной кислотой и упаривают до выделения паров серной кислоты.

Мышьяк. Сплавы на основе мышьяка растворяют в смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3 : 1) или в соляной кислоте с добавкой пероксида водорода.

Никель. Сплавы на основе никеля растворяют в азотной кислоте (1 : 1) или в смеси разбавленных азотной и серной кислот.

Ниобий. Ниобиевые сплавы растворяют во фтористоводородной кислоте с добавкой по каплям азотной кислоты. Для определения рения растворение проводят в концентрированной серной кислоте, для определения бора — в серной кислоте с добавкой бисульфата (или сульфата) калия. Для определения лантана сплав прокаливают в аллундовом тигле при 1000 °С до образования оксида ниобия, затем смешивают с 10-кратным количеством пероксида натрия и сплавляют при 750—800 °С в течение 40 мин; можно навеску прокалить в платиновом тигле при 1000 °С, затем оксиды сплавить при 1000 °С со смесью, состоящей из 2 ч. карбоната натрия и 1 ч. прокаленного при 300 °С тетрабората натрия. Для определения азота сплав растворяют во фтористоводородной кислоте с добавкой иодата калия (KIO_3).

Олово. Бронзы для определения олова растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1) или разбавленной азотной кислоте (1 : 1). Латуни также растворяют в смеси соляной и азотной кислот.

Свинец. Сплавы на основе свинца растворяют в концентрированной или разбавленной (1 : 1) азотной кислоте или в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1).

Серебро. Серебряный припой растворяют в азотной кислоте (1 : 1).

Сера. Сульфиды сплавляют с карбонатом натрия с добавкой небольшого количества хлората калия. Растворяют также в смеси азотной и соляной кислот или в азотной кислоте с бромом или смесью брома с четыреххлористым углеродом. При всех этих видах обработки сульфидная, полисульфидная и свободная сера окисляются до сульфатной. Для определения редкоземельных элементов растворение сульфидов проводят в соляной кислоте (1 : 3).

Сурьма. Сурьмянистые бронзы растворяют в концентрированной серной кислоте при нагревании. Медные сплавы для определения сурьмы растворяют в азотной кислоте (1 : 1), иногда с добавкой металлического олова (0,01 г на 1 г навески).

Тантал. Ферротанталониобиевые сплавы растворяют во фтористоводородной кислоте.

Титан. Ферротитан растворяют в смеси серной, соляной и азотной кислот. Для определения кремния растворение проводят в смеси кислот: 600 мл серной (1 : 1), 150 мл концентрированной азотной и 300 мл концентрированной соляной или в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1) с добавлением сульфата аммония. Для определения титана ферротитан растворяют в смеси кислот: 300 мл концентрированной соляной, 150 мл концентрированной азотной и 150 мл серной (1 : 1). Растворение проводят также в концентрированной соляной кислоте и в смеси азотной и фтористоводородной кислот. Для определения фосфора проводят сплавление с карбонатом натрия с добавкой нитрата калия (20 : 1) при 1000 °С в течение 50—60 мин.

Углерод. Карбид титана растворяют в смеси соляной и азотной кислот, в разбавленной фтористоводородной кислоте, в смеси азотной и фтористоводородной кислот, в смеси серной (1 : 4) и небольшого количества азотной кислоты при нагревании. Для определения азота растворение проводят в смеси концентрированной серной кислоты с сульфатом калия. Карбид циркония растворяют в серной кислоте (1 : 4), добавляя по каплям азотную кислоту; проводят также сплавление с едким натром: расплавляют 2—3 г NaOH в никелевом тигле при 350—400 °С, на остывший плав помещают навеску (0,1 г) и, постепенно нагревая до 700—800 °С, производят сплавление. Карбид ванадия растворяют в азотной кислоте (1 : 2). Карбид хрома сплавляют с 10-кратным количеством пероксида натрия. Карбид молибдена растворяют в концентрированной азотной кислоте. Карбид вольфрама растворяют в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Карбид гафния растворяют в серной кислоте (1 : 1) с добавкой по каплям азотной кислоты. Карбиды щелочноземельных металлов растворяют в соляной кислоте (1 : 20). Карбид бора сплавляют в железном тигле со смесью едкого натра и пероксида натрия (1 : 1) или спекают с карбидом бария при 950 °С в течение 3 ч, иногда сплавляют с карбонатом натрия. Для определения свободного бора растворение проводят в пероксиде водорода с добавкой азотной кислоты. Карбид кремния после измельчения в стальной ступке ударного действия пропускают через сито 0,053 мм, прокаливают в платиновой чашке при 800—850 °С и обрабатывают смесью азотной (1 : 1), фтористоводородной и серной кислот; растворяют также в растворе едкого натра при нагревании или сплавляют в железном тигле с 10-кратным количеством едкого натра, иногда сплавляют с карбонатом натрия после предварительного прокаливания.

Фосфор. Фосфид титана растворяют в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Фосфид хрома растворяют в смеси концентрированной серной и азотной кислот в соотношении 1 : 1, иногда растворяют в серной кислоте (1 : 4) при нагревании.

Хром. Феррохром растворяют в разбавленной (1 : 2) серной или в соляной кислоте. Силикохром растворяют в азотной кислоте с добавлением фтористоводородной кислоты, затем упаривают с серной кислотой. Для определения кремния сплавляют с карбонатом натрия с незначительной добавкой нитрата калия, иногда проводят сплавление с пероксидом натрия при 600—700 °С.

Цинк. Медные сплавы для определения цинка растворяют в концентрированной или разбавленной (1 : 1) азотной кислоте. Металличе-

ское олово растворяют в смеси бромистоводородной кислоты с бромом, алюминий растворяют в 20 %-ном растворе едкого натра; сурьму — в смеси соляной и азотной кислот.

РАЗЛОЖЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Алюминий. Основные фосфаты алюминия растворяют в смеси серной и соляной кислот. Бокситы гематит-гиббситового типа растворяют в смеси 4,5 М раствора H_2SO_4 и 8,5 М HCl. Алунит — основной сульфат алюминия $(K, Na)Al_3(OH)_6(SO_4)_2$ растворяют в горячей концентрированной хлорной кислоте. Силикатные минералы алюминия растворяют в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот (4 : 1). Боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ растворяют в кипящем растворе NaOH (20 %). Корунд Al_2O_3 и бокситы сплавляют со смесью карбоната натрия и плавленным тетраборатом натрия (бурой). Бокситы сплавляют также со щелочами (NaOH или KOH). Сапфир, корунд и рубин (природные и искусственные оксиды алюминия), а также криолит $AlF_3 \cdot 3NaF$ разлагают сплавлением с плавленым тетраборатом натрия. Минералы оксида алюминия (корунд, сапфир, рубин, бокситы) хорошо сплавляются с пиросульфатом калия (или натрия). Алюминаты типа шпинели сплавляют с пиросульфатом, так же как и силикаты алюминия, например кристаллические модификации состава Al_2SiO_5 $(Al_2O_3 \cdot SiO_3)$ (дистен, андалузит и силлиманит). Прокаленный при высокой температуре Al_2O_3 и корунд хорошо сплавляются со смесью щелочного фторида и пиросульфата. Берилл $Al_2Be_3[SiO_3]_6$ и бокситы сплавляют с пероксидом натрия (с 10-кратным избытком при 480 °С в течение 30 мин). Огнеупорные силикаты — силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и муллит (шамот $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) — спекают при 1200° С в течение 30 мин со смесью натронной извести и карбоната натрия.

Барий. Сульфат бария — барит $BaSO_4$ — сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната натрия в течение 30 мин или спекают с 4-кратным количеством пероксида натрия при 480 °С в течение 7—10 мин.

Бериллий. Берилл, фенакит Be_2SiO_4, бертрандит $Be_4(OH)_2Si_2O_7$, гельвин $3(Mn, Fe)BeSiO_4 \cdot MnS$, миларит, смарагдит (изумруд), аквамарин и другие разновидности берилла сплавляют с карбонатом натрия. Берилл сплавляют также с бифторидом калия KHF_2 или с пероксидом натрия; он может спекаться со смесью карбоната натрия с тетраборатом натрия (5 : 1); его нагревают 10 мин при 850 °С, затем 30 мин при 1200 °С. Хризоберилл $BeO \cdot Al_2O_3$ сплавляют с тетраборатом натрия, бифторидом или пиросульфатом калия. Трудноразлагаемые породы, содержащие бериллий, разлагают сплавлением со фтороборатом натрия $NaBF_4$.

Бор. Борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$, буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, улексит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ растворяют в воде при нагревании. Борацит, улексит, колеманит и кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ растворяют в 5%-ном растворе HCl. Турмалин и другие нерастворимые породы сплавляют с карбонатом натрия.

Ванадий. Богатые ванадиевые руды растворяют в царской водке; при наличии в рудах больших количеств кремнезема проводят обработку фтористоводородной кислотой, так разлагают силикат роскоэлит $KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ (ванадиевая слюда). Из алунита ванадий извлекают кипячением с 5%-ным раствором NaOH. Силикатные породы обрабатывают плавиковой кислотой, затем сплавляют с карбонатом натрия. Ильменит $FeTiO_3$ или магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$ для извлечения ванадия дважды сплавляют с едким натром. Иногда руды сплавляют с пероксидом натрия. Руды, содержащие элементы пятой группы периодической системы, для определения ванадия сплавляют с пиросульфатом или бисульфатом калия.

Висмут. Руды и минералы висмута разлагают азотной кислотой или свежеприготовленной царской водкой. Сульфиды (висмутинит Bi_2S_3, висмутовый блеск) и полусульфиды висмута также растворяют в царской водке. Следовые количества висмута выделяют сплавлением с карбонатом натрия.

Вольфрам. Вольфраматы растворяют в соляной кислоте, при этом выделяется нерастворимая вольфрамовая кислота. Шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$ разлагают в азотной кислоте при нагревании. Шеелит растворяется в соляной кислоте довольно хорошо, он также хорошо растворяется в 10%-ном растворе щавелевой кислоты и сплавляется с карбонатом натрия.

Вольфраматы, состоящие из изоморфной смеси ферберита $FeWO_4$ и гюнберита $MnWO_4$, растворяют в соляной кислоте, иногда с добавкой хлората калия. Вольфрамовую кислоту из вольфрамовых руд и минералов выделяют хлорной кислотой. В смеси концентрированных серной и фосфорной кислот (4 : 1) дымлением до паров разлагают силикатные минералы вольфрама. Бедные вольфрамовые руды сплавляют с карбонатом натрия с добавлением нитрата калия или пероксида натрия.

Богатые вольфрамовые руды разлагают кислотами, а также сплавлением с пероксидом натрия или смесью ее с карбонатом или с едким натром. Иногда проводят сплавление фрейбергским методом: с 6—8-кратным количеством смеси серы с карбонатом калия (3 : 5 или 3 : 4); выщелачивание вольфрама проводят горячей водой в виде сульфосолей. Вольфрамит и шеелит спекают с пероксидом натрия.

Германий. Аргиродит $4Ag_2S \cdot GeS_2$, канфильдит $4Ag_2S(Ge, Sn)S_6$ и германит Cu_3GeS_4 сплавляют с 6-кратным количеством смеси карбоната натрия с серой: германий выщелачивают водой в виде сульфосолей. Для определения германия в силикатных породах их разлагают фтористоводородной и серной кислотами, фосфорной кислотой разлагают золу углей, смесью фосфорной и азотной кислот — сфалерит ZnS. Иногда проводят сплавление с пероксидом натрия, иногда со смесью Эшка (смесь карбоната натрия и оксида магния 1 : 2).

Железо. Для определения металлического железа в рудах или шлаках проводят обработку навески 10%-ным раствором сульфата меди при слабом кипячении под током CO_2. На 1—3 г берут 15—20 мл раствора и разбавляют водой до 50—70 мл.

Проводят также растворение металлического железа насыщенным раствором хлорида ртути (сулемы) при нагревании и под током CO_2; иногда проводят обработку смесью: 2,5 г хлорида ртути и 3 г салицилата натрия в 100 мл метанола. Применяют также растворение кипячением с 5 %-ным раствором брома в метаноле в течение 1 ч.

Для определения оксидного железа (II) ильменит $FeO \cdot TiO_2$ и магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$ обрабатывают 6 н. раствором HCl в атмосфере CO_2. Силикаты [биотит $K(Mg, Fe)_3(OH, F)_2AlSi_3O_{10}$, амфибол, серпентин, слюду, гранит, скарн, глаукофан, ставролит] разлагают в смеси фтористоводородой и серной кислот в токе инертного газа. Турмалин, топазы, ставролиты, нерастворимые в смеси фтористоводородной и серно кислот, разлагают в серной кислоте при нагревании в запаянной трубке.

Для определения общего железа оксид и гидроксид железа растворяют в соляной кислоте. Магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$, гётит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, лепидокрокит $FeO(OH)$ и лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ растворяют в соляной кислоте, иногда в присутствии хлорида олова (II), или металлического алюминия. Сульфиды железа — пирит, марказит FeS_2, арсенопирит

FeAsS, бравоит $(Ni, Fe)S_2$ — растворяют в царской водке, иногда с добавкой брома или хлората. Хромит $FeCr_2O_4$ разлагают смесью хлорной и серной кислот. Железные руды хорошо разлагаются в смеси соляной, серной и хлорной кислот. Смесью фосфорной и серной кислот также хорошо разлагают богатые железные руды. Для определения малых количеств железа в силикатах (силлиманите, муллите, кордиерите, кианите, полевом шпате), флюорите, боксите и других минералах проводят сплавление в серебряных тиглях со смесью карбоната натрия с бурой (1 : 1). С едким кали сплавляют ильменит $FeO \cdot TiO_2$, флюорит CaF_2, полевой шпат $KAlSi_3O_8$ или $NaAlSi_3O_8$, тальк и серпентин в толстостенной серебряной чашке. Силикаты железа, гематит и магнетит хорошо сплавляются с бурой. Окисленные железные руды иногда сплавляют с пиросульфатом калия, иногда с бифторидом калия. Тугоплавкие силикаты (турмалин) сплавляют со смесью едкого натра с алюминиевой пылью (10 : 1) или смесью карбоната натрия и оксалата калия (5 : 1). Некоторые минералы сплавляют с пероксидом натрия, руды иногда спекают с карбонатом натрия в отношении 1 : 1 при температуре 1000—1100 °С в течение 1 мин. Смесь оксида магния, карбоната и нитрата натрия (2 : 3 : 1) применяют для спекания пиритных огарков при 900—950 °С.

Калий. Силикатные породы спекают по методу Смита со смесью карбоната кальция и хлорида аммония при 1000—1100 °С в течение 1—1,5 ч. Некоторые породы разлагают фтористоводородной кислотой в присутствии серной или азотной кислот.

Кальций. Карбонатные породы — кальцит $CaCO_3$, доломит $Ca, Mg(CO_3)_2$, анкерит $Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$ и арагонит — разлагают соляной кислотой. Для разложения хромитов $FeCrO_4$ при определении кальция применяют смесь хлорной и серной кислот. Смесь флюорита CaF_2 и кальцита $CaCO_3$, а также гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и флюорита растворяют в 10 %-ном растворе уксусной кислоты. Флюорит разлагают также нагреванием на водяной бане с подкисленным 8 %-ным раствором хлорида алюминия в течение 1—2 ч.

Кобальт. Скуттердит $(Co, Ni)As_3$, хлоантит, саффлорит $CoAs_2$ разлагают в соляной кислоте с добавкой хлората калия. Эритрин $Co_3(AsO_4)_3 \cdot 8H_2O$ разлагают соляной кислотой. Следы кобальта в опалах и силикатах определяют после обработки фтористоводородной кислотой или смесью азотной кислоты со щелочным фторидом. Кобальтин CoAsS, смальтин $(Fe, Ni, Co)As_2$, а также арсениды кобальта разлагают сплавлением со смесью карбоната натрия с серой (2 : 1).

Кремнезем. Силикаты группы цеолитов — натролит $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$, гейландит, хабазит, десмин $(Ca, Na_2)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$ и лаумонтит — растворяют в соляной или хлорной кислотах. Волластонит $Ca_3Si_3O_9$, пренит $H_2Ca_2Al_2(SiO_4)_3$, анальцим $NaAlSi_2O_6$ и боросиликат датолит $Ca(BOH)SiO_4$, а также силикаты осадочных железных руд (хамосит и турингит) растворяют в соляной кислоте. Силикаты меди (хризоколла $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$ и диоптаз), цинка (виллемит Zn_2SiO_4 и гемиморфит $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) и марганца (родонит $Mn_3Si_3O_9$) растворяют в разбавленных минеральных кислотах. Силикаты редкоземельных элементов — ортит и церит, гадолинит $(Y, Ce)_2FeBe_2O_2(SiO_4)_2$ и иттриалит — растворяют в соляной кислоте.

В соляной кислоте при нагревании в запаянной стеклянной трубке при 250 °С разлагают силикаты: кордиерит $H_2(Mg, Fe)_4Al_8Si_{10}O_{37}$, силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, амфибол, мусковит $KAl_2(OH)_2Si_3O_{10}$ и клинохлор. Тальк $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$, титанит $CaTiOSiO_4$ и аландин при такой обработке растворяются только на 95 %. Стекло трубки также частично растворяется.

Многие силикаты разлагают обработкой фтористоводородной кислотой с добавкой серной, азотной или хлорной кислот; при этом циркон $ZrSiO_4$, топаз $Al_2(F, OH)_2SiO_4$, ставролит $2Al_2OSiO_4Fe(OH)_2$, силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, андалузит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, дистен Al_2SiO_5, некоторые разновидности турмалина и аксинит $Ca_2(Fe, Mn)Al_2B(OH)SiO_{15}$ не разлагаются. Хлорной кислотой разлагают кальцит $CaCO_3$, доломит $(Ca, Mg)(CO_3)_2$ и магнезит $MgCO_3$ для определения кремнезема.

Сплавлением с карбонатом натрия или калия — натрия разлагают пироксены (авгит, диаллаг, диопсид), кварц, аксинит, биотит, мусковит, псиломелан, флогопит, литиевые слюды (цинвальдит, лепидолит), плагиоклазы, полевые шпаты, амфиболы, турмалин, хлориты, фоиды, асбесты, серпентин, скаполит, цоизит, андалузит, силлиманит, дистен, сподумен, ставролит и оливин. Иногда силикаты сплавляют с бифторидом калия, например берилл и циркон. Эклогиты, габбро, тешениты и скарны разлагают спеканием с карбонатом натрия, иногда со смесью карбоната натрия с бурой (5 : 1).

Лантаниды. Монацитовые пески и фосфаты редкоземельных элементов разлагают серной кислотой (ксенотим YPO_4, черчит $(Ce, Ca)PO_4 \cdot 2H_2O$, абукималит). Монацит $(Ce, La)PO_4$ разлагается в концентрированной хлорной кислоте, а также в фосфорной кислоте при 350 °С. Монацитовые концентраты иногда сплавляют с бифторидом калия.

Литий. Силикаты лития — лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}(F, OH)_2(AlSi_3O_{10})$ и сподумен $LiAl(SiO_3)_2$ — спекают с сульфатом калия при 1500 °С или с сульфатом кальция при 800 °С. Сподумен спекают также со смесью оксида кальция и хлорида аммония. Иногда силикаты разлагают в трубчатой печи при 1200 °С со смесью карбоната и хлорида кальция.

Магний. Карбонатные породы магния (магнезит $MgCO_3$, доломит $Ca, Mg(CO_3)_2$, анкерит $Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$ разлагают разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, иногда при нагревании. В редких случаях проводят сплавление с карбонатом натрия.

Марганец. Карбонат марганца — диалогит $MnCO_3$ — растворяют в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте. Окисленные марганцевые руды (пиролюзит MnO_2, гаусманит $MnO \cdot Mn_2O_3$, манганит $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ растворяют в соляной кислоте с добавлением пероксида водорода, иногда растворяют в азотной кислоте с пероксидом водорода. Манганит, псиломелан $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и пиролюзит растворяют также в смеси соляной и серной кислот, иногда в серной с пероксидом водорода, а также в смеси соляной, серной и хлорной кислот. Марганцевые руды эффективно растворяются в фосфорной кислоте с пероксидом водорода. Родонит $(Mn, Ca)SiO_3$ спекают с пероксидом натрия, другие марганцевые руды спекают с карбонатом натрия в соотношении 1 : 1 при 1000—1100 °С в течение 1 мин.

Медь. Минералы меди: халькопирит (медный колчедан) $CuFeS_2$ или $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, борнит $2Cu_2S \cdot CuFe_2S$, халькозин Cu_2S, ковеллин CuS, куприт Cu_2O, тенорит CuO, атакомит (ремонилит) $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, диоптаз (медный изумруд) H_2CuSiO_4, хризоколла $H_2CuSiO_4 \cdot H_2O$ или $H_2CuSiO_4 \cdot 2H_2O$, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ растворяют в смеси соляной и азотной кислот.

Полиметаллические руды, содержащие медь, растворяют в азотной кислоте с добавкой хлората калия или натрия для окисления сульфидной серы. Иногда растворение проводят в царской водке, иногда в азотной кислоте с добавкой 10 % брома.

Молибден. Молибденит MoS_2 хорошо растворяется в азотной кислоте, насыщенной хлоратом, а также в царской водке; нерастворим в

соляной кислоте. Окисленные минералы молибдена (повеллит $CaMoO_4$, вульфенит $PbMoO_4$, молибдит MoO_3, молибденовая охра $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O$) хорошо сплавляются с карбонатом натрия, эти минералы растворяются в азотной и соляной кислотах, а также в растворах карбоната натрия. Спекание молибденита с 10-кратным количеством карбоната натрия при 600—700 °C на воздухе в течение 3 ч приводит к образованию молибдата натрия, хорошо растворимого в воде; спекание можно проводить с 5-кратным количеством смеси карбоната и нитрата натрия (1 : 1). Бедные молибденовые руды сплавляют со смесью оксида цинка и карбоната натрия (2 : 3).

Мышьяк. При растворении мышьяковистых руд необходимо учитывать летучесть треххлористого мышьяка при нагревании (необходимо добавлять окислитель). Сульфиды мышьяка растворяют в соляной кислоте с добавкой хлората калия. Арсенопирит $FeAsS$, реальгар As_2S_2, арсениды кобальта и никеля растворяют также в бромистоводородной кислоте. Сульфидные и полисульфидные руды мышьяка разлагают в царской водке или в азотной кислоте с бромом. Арсенопирит растворяют в смеси 7 г бромида калия и 50 мл брома, растворенных в 450 мл воды. Основные арсенаты: миметезит $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$, скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, аннабергит $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ разлагают выпариванием с серной кислотой. Реальгар и аурипигмент As_2S_3 растворяют в концентрированном аммиаке с пероксидом водорода. Иногда руды мышьяка сплавляют с пероксидом натрия. Сульфиды мышьяка и арсениды спекают со смесью карбоната натрия и оксида цинка (1 : 4). Породы с высоким содержанием кремния разлагают смесью азотной и фтористоводородной кислот.

Никель. Никелевые руды растворяют в смеси соляной, серной и хлорной кислот. Сульфидные руды разлагают в азотной или в смеси азотной и соляной кислот. Силикаты, содержащие никель, разлагают фтористоводородной кислотой с добавкой щелочного фторида. Арсенидные минералы с большим содержанием никеля (хлоантит $NiAs_2$, герсфордит $NiAsS$, раммельсбергит) разлагают сплавлением со смесью карбоната натрия с серой (4 : 3). Иногда проводят сплавление с едким натром и пероксидом натрия или смесью едкого натра с нитратом натрия.

Ниобий. Минералы ниобия разлагают фтористоводородной кислотой. Пирохлор $NaCaNb_2O_6$, микролит, эвксенит (Y, Ce, Ca, U, Th) (Nb, Ta, Ti)$_2$O$_6$, самарскит растворяют обработкой под давлением смесью фтористоводородной и соляной кислот. Серная кислота растворяет лапорит, пирохлор, гатчеттолит (танталониобат урана) и ураноторианит; иногда применяют серную кислоту с добавкой сульфата щелочного металла или сульфата аммония. Ниобаты сплавляют с едким кали. Окисленные руды сплавляют с бурой (колумбит, пирохлор, микролит, эвксенит и др.), их можно сплавлять также с пиросульфатами щелочных металлов; выщелачивание сплава проводят раствором оксалата аммония. Сплавление проводят также с бифторидом калия.

Олово. Касситерит (оловянный камень SnO_2) и станнин (оловянный колчедан Cu_2FeSnS_4) разлагают бромистоводородной кислотой; иногда пробу сплавляют с пероксидом натрия. Касситерит сплавляют со смесью карбоната натрия с бурой. Оловянные руды и касситерит сплавляют с пероксидом натрия, иногда с добавкой едкого натра или карбоната натрия; сплавление ведут при 800—900 °C с 8—10-кратным количеством плавня в железном или корундовом тигле. Некоторые руды и минералы сплавляют со смесью карбоната калия — натрия с серой (2 : 1), используя 7-кратный избыток плавня. Иногда касситерит

сплавляют с едкой щелочью, затем к охлажденному сплаву добавляют металлический натрий или цинковую пыль и повторно сплавляют, касситерит при этом полностью разлагается. Сульфиды олова растворяют в смеси азотной и винной кислот.

Платина. Сульфидные концентраты, содержащие платину, подвергают окислительному обжигу, двукратному хлорированию и разлагают силикаты фтористоводородной кислотой. Разложение проводят в несколько стадий и после каждой стадии остаток выщелачивают царской водкой в течение нескольких часов. Иногда для предварительного разложения пород применяют серную кислоту. Многие породы сплавляют со смесью фторида аммония и пиросульфата калия.

Рений. Марганцевые руды, применяемые для определения следовых количеств рения, разлагают разбавленной соляной кислотой при слабом нагревании (60 °C). Молибденит сплавляют с пероксидом натрия или с едким натром или спекают с оксидом кальция с добавкой нитрата кальция. Молибденит иногда спекают со смесью хлористого аммония с оксидом кальция или магния по методу Смита.

Ртуть. При прокаливании или сплавлении руд ртуть полностью улетучивается. При растворении в смеси азотной и соляной кислот происходит значительная потеря ртути.

Киноварь HgS и металлическая ртуть хорошо растворяются в серной кислоте с добавкой кристаллического перманганата калия. Применяют также серную кислоту с добавкой нитратов щелочных металлов. Сульфид ртути спекают со смесью порошкообразного железа и оксида цинка, ртуть при этом восстанавливается и отгоняется.

Свинец. Свинцовые минералы: галенит (свинцовый блеск PbS), бурнонит $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, англезит $PbSO_4$, плюмбоярозит $PbFe_6(SO_4)_3(OH)_{12}$, церуссит $PbCO_3$, гидроцеруссит $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, массикот PbO, крокоит $PbCrO_4$, вульфенит $PbMoO_4$, молибдофилит $Pb_2Mg_2(Si_2O_7)(OH)_2$, штольцит $PbWO_4$, а также пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ растворяют в соляной кислоте (1 : 1).

Галенит, свинцовые концентраты и полиметаллические руды растворяют в азотной кислоте с добавкой хлората калия. Галенит хорошо сплавляется с пероксидом натрия, а также со смесью карбоната натрия и оксида цинка (1 : 4) путем нагревания в течение длительного времени (до 3 ч).

Селен и теллур. Для определения селена и теллура в пиритах разложение проводят азотной кислотой. Селениды разлагают азотной кислотой с добавкой иодистого калия; селениды и теллуриды разлагают серной кислотой при нагревании на водяной бане. Пиритные концентраты спекают со смесью карбоната натрия и оксида магния (1 : 1).

Сера. Пирит FeS_2 и халькопирит $CuFeS_2$ разлагают соляной кислотой с добавкой хлората натрия, при этом сульфидная сера окисляется до сульфатной. Для окисления сульфидной серы до сульфатной применяют бром в смеси с соляной или азотной кислотой или с метанолом; применяют также азотную кислоту с добавкой иодида калия или винной кислоты. Хлорная кислота в смеси с азотной хорошо разлагает и окисляет сульфиды. Избирательно растворяются в аммиаке с пероксидом водорода реальгар и аурипигмент (сульфиды мышьяка), в то время как сульфиды железа и ртути не растворяются. Элементарную серу в породах растворяют в сероуглероде или четыреххлористом углероде, а иногда раствором сульфида натрия (с образованием тиосульфата). Для определения серы в углях и разложения сульфидов применяют спекание со смесью Эшка (смесь карбоната натрия и оксида магния 1 : 2). Силикаты спекают со смесью оксида цинка и карбоната натрия (7 : 3) при 800—850 °C.

Серебро. Бедные руды с большим содержанием кремнезема разлагают фтористоводородной, хлорной и азотной кислотами; нерастворимый остаток сплавляют с пиросульфатом. Иногда руды сплавляют с пиросульфатом. Сульфоантимонаты и сульфоарсениды серебра — миаргирит $AgSbS_2$, стефанит $AgSbS_4$, полибазит Ag_9SbS_6, пираргирит Ag_3SbS_3 и прустит Ag_3AsS_3 — разлагают сплавлением со смесью серы с карбонатом натрия (3 : 4). Сульфиды, арсениды и теллуриды серебра растворяют в азотной кислоте, нерастворимый остаток сплавляют с карбонатом натрия. Галогениды серебра сплавляют с карбонатом натрия и плав выщелачивают водой, нерастворимый остаток растворяют в азотной кислоте.

Сурьма. Сульфиды сурьмы (антимонат, стибнит Sb_2S_3 и др.) растворяют в смеси азотной и винной кислот (10 мл 10 %-ной винной кислоты и 10 мл концентрированной HNO_3); навеску со смесью кислот оставляют на 12 ч, затем нагревают на водяной бане в течение 2—3 ч. Окисленные и сульфидные руды разлагают концентрированной серной кислотой, иногда в смеси с сульфатом калия или натрия. Природный сплав сурьмы и мышьяка аллемонтит AsSb растворяют в смеси азотной и винной кислот. Для определения следовых примесей в сурьмяных рудах разложение их проводят азотной кислотой с бромом. Иногда сульфосоли сурьмы разлагают на холоду разбавленной азотной кислотой, после разложения пробы необходимо закомплексовать сурьму винной кислотой во избежание гидролиза. Валентинит Sb_2O_3, сенармонтит, ромеит, сервантит $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ и сурьмяные охры $Sb_2O_3 \cdot H_2O$ спекают в фарфоровом тигле при 700—800 °C с 5—10-кратным количеством смеси карбоната натрия и оксида цинка (1 : 4). Применяют также сплавление со смесью карбоната натрия с серой (1 : 1), смесью едкого натра с пероксидом натрия или карбоната натрия и нитрата натрия.

Тантал. Минералы тантала разлагают фтористоводородной кислотой, иногда с добавкой по каплям азотной кислоты, а также серной кислотой с добавлением сульфата калия, натрия или аммония. Окисленные породы сплавляют с 10-кратным количеством буры сначала при низкой температуре, затем при 1000 °C до полной прозрачности сплава (2 ч и более), сплавление проводят также с пиросульфатом калия или едким кали. После сплавления выщелачивание проводят раствором кислоты (H_2SO_4 или HCl), содержащей комплексообразователь: винную кислоту, пероксид водорода или оксалат аммония.

Титан. Титанаты редкоземельных элементов разлагают концентрированной серной кислотой при нагревании до паров; иногда применяют серную кислоту с добавкой сульфатов щелочных металлов или аммония. Окисные соединения титана: рутил, анатаз TiO_2, перовскит $CaO \cdot TiO_2$ и сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ разлагают смесью 10-кратного количества сульфата аммония с 10—15-кратным количеством серной кислоты. Рутил TiO_2 и ильменит $FeO \cdot TiO_2$ сплавляют со смесью 3,5 г KOH и 1,5 г H_3BO_3. Титановые минералы сплавляют с 10-кратным количеством буры при 1000 °C в течение 1 ч. Оксиды титана TiO_2 (рутил, анатаз, брукит), а также ильменорутил, стрюверит, титаномагнетит и ильменит сплавляют с пиросульфатом калия. Железные руды и глины для определения титана также сплавляют с пиросульфатом калия. Сплавление проводят при 700 °C с 6—12-кратным количеством плавня. Выщелачивание проводят 5 %-ным раствором H_2SO_4, иногда с добавкой пероксида водорода. Силикатные руды сплавляют со смесью карбоната натрия с нитратом натрия. Силикотитанаты: перовскит, псевдобрукит, ильменит и пирофанит сплавляют с пиросульфатом калия. Титанит сплавляют с пероксидом натрия. Стойкие силикатные минералы сплавляют с метаборатом лития.

Торий. Торит (силикат тория), оранжит, ураноторит и ортит растворяют упариванием несколько раз с концентрированной соляной кислотой. Трудноразлагаемые минералы (торий-микролит, монацит) разлагают азотной кислотой с добавкой фтористоводородной кислоты, нерастворимый остаток сплавляют с карбонатом натрия. Фосфат-монацит растворяют в серной, а также в хлорной кислоте. Минеральное сырье сплавляют со смесью пероксида натрия со фторидом натрия или с оксидом железа, а также со смесью фторида натрия и пиросульфата калия (2 : 3); выделенные минералы тория при этом разлагаются за 2 мин. Широко применяют спекание с пероксидом натрия: спекают торит $ThSiO_4$, торианит ThO_2, эвксенит, черные пески, монацит $(Ce, La)PO_4$ с 4—6-кратным количеством пероксида натрия 1 ч при 460∓20 °C.

Углекислота. Карбонаты разлагают кислотами. Кальцит $CaCO_3$ и аргонит разлагаются на холоду в соляной кислоте (1 : 3), так же разлагаются витерит $BaCO_3$ и стронционит $SrCO_3$. Доломит $Ca, Mg(CO_3)_2$, магнезит $MgCO_3$, анкерит $Ca(Fe, Mn)(CO_3)_2$, сидерит $FeCO_3$ и диалогит $MnCO_3$ разлагаются на холоду в соляной кислоте (1 : 1), при нагревании минералы разлагаются за 5—15 мин. Карбонаты тяжелых минералов — малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, смитсонит $ZnCO_3$, церуссит $PbCO_3$, зартит $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ — хорошо растворимы в соляной кислоте. Фторсодержащие карбонаты редкоземельных элементов, например паризит $2(Ce, La, Dy)FCO_3 \cdot CaCO_3$, растворяют в концентрированной соляной кислоте. Сложные карбонаты уранила растворяют в 5 %-ной соляной кислоте. Канкринит $3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3$ разлагают в 2 %-ной соляной кислоте. Термически разлагаются сидерит $FeCO_3$ при 430 °C, магнезит $MgCO_3$ при 540 °C, кальцит $CaCO_3$ при 900 °C, стронционит $SrCO_3$ при 1290 °C, витерит $BaCO_3$ при 1360 °C.

Уран. Карбонаты уранила разлагают 5 %-ной соляной кислотой, урановые руды — соляной кислотой с добавкой окислителей ($KClO_3$, HNO_3 или H_2O_2). Трудноразлагаемые минералы (торий-микролит, циркон, монацит) для определения урана разлагают азотной и фтористоводородной кислотами. Фосфаты, содержащие урановые соединения, разлагают азотной кислотой. Природные оксиды урана: смолку, настуран и их производные, содержащие редкоземельные элементы, разлагают царской водкой, оксидные соединения урана хорошо растворяются в 20 %-ной серной кислоте, содержащей 10 % MnO_2. Монациты разлагают хлорной кислотой. Смешанные оксиды урана (четырех и шестивалентные) растворяются в фосфорной кислоте, иногда с добавкой азотной кислоты. Некоторые минералы сплавляют с пероксидом натрия.

Фосфор. Фосфаты кальция (апатит), фосфиты, а также фосфаты железа и марганца растворяют в царской водке. Многие фосфаты растворяют в соляной кислоте, некоторые — в разбавленной соляной кислоте.

Фтор. Многие фториды разлагают серной кислотой: флюорит CaF_2, криолит $AlF_3 \cdot 3NaF$, иттрофлюорит $YF_3 \cdot CaF_2$ и иттроцерит $(Y,Er, Ce)F_3 \cdot 5CaF_2 \cdot H_2O$; фтор отгоняют в виде кремнефтористоводородной кислоты при 110—130 °C в присутствии SiO_2. Флюорит хорошо разлагается в хлорной кислоте, а также в подкисленном 8 %-ном раствор хлорида алюминия при нагревании на водяной бане в течение 1—2 ч. Криолит и флюорит растворяют также в растворе нитрата бериллия, подкисленного соляной кислотой. Применяется также сплавление с едкими щелочами или с карбонатом натрия. Криолит и флюорит сплавляют с пи-

росульфатом калия. Некоторые породы разлагают спеканием со смесью карбоната калия, карбоната натрия и оксида цинка (9 : 7 : 3).

Хром. Хромовые руды, хромит $FeCr_2O_4$ разлагают смесью серной и хлорной кислот, иногда фосфорной кислотой. Применяют также сплавление со смесью карбоната натрия и буры (3 : 2) или с едким натром с добавкой нитрата или пероксида натрия; можно сплавлять и с одним пероксидом натрия. Хромиты сплавляют также с пиросульфатом или с бифторидом калия. Хромомагнезит спекают с содой (1 : 1) при 1000 °С в течение 10 мин. Хромиты спекают с 6—8-кратным количеством смеси оксида магния и карбоната натрия (1 : 1) при 800—900 °С в течение 2—3 ч или со смесью натронной извести и карбоната натрия (6 : 4) в корундовом тигле при 1100 °С. Иногда применяют растворение в серной или соляной кислоте в запаянной трубке под давлением (в автоклаве).

Цинк. Карбонат цинка (смитсонит, цинковый шпат $ZnCO_3$) растворяют в разбавленной соляной кислоте. Сульфиды (сфалерит, цинковая обманка ZnS) растворяют в царской водке или в азотной кислоте с добавкой брома или хлората калия (натрия). Сфалерит ZnS и виллемит Zn_2SiO_4 растворяют в уксусной кислоте с добавкой брома.

Цирконий. Циркон $ZrSiO_4$ сплавляют со смесью буры с карбонатом калия — натрия (соотношение компонентов плавня от 4 : 1 до 1 : 3), с этой же смесью сплавляют бадделит ZrO_2. Циркон может быть разложен последовательным сплавлением с карбонатом, затем с пиросульфатом натрия. Лучшим плавнем для циркона является бифторид калия. Устойчивые минералы циркония сплавляют со смесью едкой щелочи с пероксидом натрия или бурой, иногда проводят сплавление с одним пероксидом натрия в никелевом тигле или с одной бурой.

НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБИМЫЕ ПЛАВНИ И ИХ СМЕСИ

Натрия карбонат (безводный) Na_2CO_3. Температура плавления 850 °С. Щелочной плавень. Применяют при анализе силикатов, нерастворимых (кислых) шлаков, огнеупоров, глин, нерастворимых в кислотах остатков, при разложении трудноразлагаемых сульфатов. Сплавление проводят с 6—8-кратным количеством Na_2CO_3. Сплавление можно проводить в платиновых, железных и никелевых тиглях.

Натрия бикарбонат $NaHCO_3$. При 300 °С разлагается, образуя нейтральный карбонат. Щелочной плавень. Применяют 12—14-кратное количество плавня. Сплавление проводят в платиновых, железных и никелевых тиглях.

Натрия пероксид Na_2O_2. Температура плавления 495 °С. Щелочноокислительный плавень. Применяют при определении серы, хрома, ванадия, марганца, кремния, фосфора в рудах и ферросплавах, молибдена в молибденовом блеске и т. п. Применяют 6—8-кратное количество плавня. Сплавление можно проводить в железных, никелевых и серебряных тиглях.

Натрий (калий) едкий $NaOH$. Температура плавления 328 °С (KOH температура плавления 360 °С). Щелочной плавень. Применяют при определении олова в оловянном камне, при отделении титана от алюминия в присутствии железа и т. п. Применяют 8—10-кратное количество плавня. Сплавление можно проводить в железных, никелевых и серебряных тиглях.

Калий (натрий) бисульфат $KHSO_4$ ($NaHSO_4$). Температура плавления 214 °С (185 °С). Кислый плавень. Применяют для разложения силикатов, вольфрамовых руд, для отделения вольфрамовой и кремневой кислот; при сплавлении оксидов титана, аюминия, железа, меди и др. Используют 12—14-кратное количество плавня. Сплавление проводят в платиновых, фарфоровых и кварцевых тиглях.

Калий (натрий) пиросульфат $K_2S_2O_7$ ($Na_2S_2O_7$). Температура плавления 414 °С (400 °С). Кислый плавень. Применяют в тех же случаях, что и бисульфат калия. Используют 8—12-кратное количество. Сплавление проводят в платиновых, фарфоровых и кварцевых тиглях.

Борный ангидрид (плавленый, мелкоизмельченный) B_2O_3. Температура плавления 577 °С. Получают обезвоживанием борной кислоты при 1000 °С в платиновой чашке. Применяют для разложения силикатов. Сплавляют с 5—8-кратным количеством плавня. Сплавление проводят в платиновой посуде.

Бура $Na_2B_4O_7$. Температура плавления 878 °С. Буру перекристаллизовывают и обезвоживают нагреванием сначала на водяной бане, а затем в муфельной печи при 800—900 °С. Плавень для разложения циркониевых, танталовых, ниобиевых и титановых руд. Применяют 8—10-кратное количество плавня. Сплавление проводят в платиновой посуде.

Бифторид калия KHF_2. Температура плавления 239 °С. Кислый плавень. Применяют для разложения ниобатов, танталатов и циркона. Сплавляют с 8—10-кратным количеством плавня. Сплавление проводят в платиновой посуде.

Тиосульфат натрия, высушенный при 212 °С. При 225 °С разлагается, образуя пятисульфид и сульфат натрия. Щелочно-сульфидирующий плавень. Применяют 8—10-кратное количество плавня. Сплавление проводят в фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь 1 ч. натрия карбоната (безводного) с 1 ч калия карбоната (безводного) $Na_2CO_3+K_2CO_3$. Температура плавления 500 °С. Щелочной плавень. Применяют 6—8-кратное количество плавня. Сплавляют в платиновых, железных и никелевых тиглях.

Смесь 6 ч. натрия карбоната (безводного) с 0,5 ч. калия нитрата. Щелочноокислительный плавень. Применяют при определении общей серы, мышьяка, хрома, ванадия, фосфора в рудах, для отделения титана от ванадия, хрома и др. Сплавляют с 8—10-кратным количеством плавня. Сплавление можно проводить в платиновых, железных и никелевых тиглях.

Смесь Дитмара. Смесь 3 ч. калия — натрия карбоната или натрия карбоната (безводного) с 2 ч. тетрабората натрия (плавленого, измельченного до порошка). Щелочноокислительный плавень. Применяют при разложении хромистого железняка, ильменита и др. Сплавляют с 10—12-кратным количеством плавня. Сплавление можно проводить в платиновых, фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь Ротэ. Смесь 2 ч. натрия карбоната (безводного) с 1 ч оксида магния. Щелочно-окислительный плавень (пек). Применяют для разложения ферросплавов, хромистого железняка и других материалов при определении хрома, марганца и др. Используют 10—14-кратное количество плавня. Сплавление можно проводить в платиновых, железных, никелевых, фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь Эшка. Смесь 1 ч. натрия карбоната (безводного) с 2 ч. оксида магния. Щелочно-окислительный плавень (пек). Применяют при определении серы в углях и для разложения ферросплавов. Используют 4—10-кратное количество плавня. Сплавление можно проводить в платиновых, железных, никелевых, фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь 2 ч. натрия карбоната (безводного) с 1 ч. оксида магния. Щелочно-окислительный плавень (пек). Применяют при определении серы в рудах, преимущественно в сульфидных. Используют 8—10-крат-

ное количество плавня. Сплавление можно проводить в фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь 4 ч. калия — натрия карбоната с 1 ч. калия тартрата. Щелочно-восстановительный плавень. Применяют 8—10-кратное количество плавня. Сплавление можно проводить в платиновых и кварцевых тиглях.

Смесь Фрейбергская. Смесь 3 ч. натрия карбоната (безводного) с 4 ч. серы кристаллической мелкоизмельченной (или 5 ч. K_2CO_3 с 3 ч. серы). Щелочно-сульфидирующий плавень. Применяют при отделении молибдена, сурьмы, мышьяка и олова от свинца, меди, серебра и др.; для разложения продуктов обжига руд цветных металлов (штейнов, шпейзов и др.); при разделении титана и ванадия. Применяют 8—10-кратное количество плавня. Сплавление проводят в фарфоровых и кварцевых тиглях.

Смесь Лоу. Смесь 5 ч. натрия пероксида с 1 ч. натрия карбоната. Щелочно-окислительный плавень. Применяют 6—8-кратное количество плавня. Сплавляют в железных, никелевых и серебряных тиглях.

Смесь 6 ч. натрия (калия) едкого с 0,5 ч. натрия (калия) нитрата. Щелочно-окислительный плавень. Применяют вместо пероксида натрия. Используют 4—6-кратное количество плавня. Сплавление проводят в железных, никелевых и серебряных тиглях.

Смесь 2 ч. натрия карбоната (безводного) с 1 ч. буры. Плавень для корунда. Применяют 8—18-кратное количество плавня. Сплавление проводят в платиновом тигле.

Смесь Смита. Смесь карбоната кальция $CaCO_3$, свободного от щелочей, и хлорида аммония NH_4Cl (8 : 1). Применяют при определении щелочных металлов по методу Смита. Спекают с 8—10-кратным количеством смеси. Спекание проводят в специальном платиновом тигле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. М.: Металлургиздат, 1949. 484 с.

Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу: Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1957. 1016 с.

Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов: Пер. с чешск. М.: Мир, 1968. 276 с.

Пономарев А. И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М.: Наука, 1966. 320 с.

Джеффери П. Химические методы анализа горных пород: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 284 с.

Бобачев Н. Наръчник по аналитична химия. София: Държавно издательство Техника, 1968.

Анализ минерального сырья/Под ред. *Книпович Ю. Н. и Морачевского Ю. В.* М.: Госхимиздат, 1956. 1056 с.

Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. М.: Металлургиздат, 1963. 287 с.

Иванова З. И., Савостин А. П. Технический анализ. М.: Металлургия, 1981. 280 с.

Глава 2 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ниже приводятся фотометрические методы определений элементов (ионов) в растворах, а также примеры их определений в промышленных или природных материалах.

Для определения результатов анализа строят градуировочный график, используя для этого стандартный раствор определяемого элемента подходящей концентрации. Точно отмеренные объемы раствора обрабатывают реактивами и проводят через все стадии анализа, как указано в методике. «Холостой» (нулевой) опыт, служащий для сравнения, проводят со всеми применяемыми реактивами без определяемого элемента или без вызывающего окраску реактива.

Для выбора подходящего светофильтра приводим таблицу дополнительных цветов (см. таблицу).

ТАБЛИЦА ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦВЕТОВ И ДЛИН ВОЛН

Окраска анализируемого раствора	Область длины волн, нм	Окраска подходящего светофильтра	Область длины волны, нм
Фиолетовая	400—450	Желто-зеленая	560—575
Синяя	450—480	Желтая	575—590
Зелено-синяя	480—490	Оранжевая	590—625
Сине-зеленая	490—500	Красная	625—750
Зеленая	500—560	Пурпурная	—
Желто-зеленая	560—575	Фиолетовая	400—450
Желтая	575—590	Синяя	450—480
Оранжевая	590—625	Зелено-синяя	480—490
Красная	625—750	Сине-зеленая	490—500

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

АЛЮМИНИЙ

Реактивы и условия определения

Ализарин С (натриевая соль ализаринсульфоновой кислоты). Величина pH 4,5; выдерживают 5—10 мин при 100 °C; ε=16000; λ=485 нм. Определяют 1—10 мкг Al (III). Мешают: Cr (III), Cu (II), Fe (III), Mn (II), Mo (VI), Sb (III) и Sn (II и IV). Не мешают малые количества: Zn (II), Cd (II), Ni (II) и Co (II).

Алюминон (аммоний ауринтрикарбоновокислый). Величина pH 4,5±0,5; ε=11000; выдерживают при 100 °C 5—10 мин; отношение Al : R=1 : 3; λ=515 нм. Определяют $0{,}04—0{,}4\cdot10^{-3}$ % Al(III). Мешают: Ag (I), Be (II), Cr (III и VI), Cu (II), Pb (II), Sc (III), Sn (II), Th (IV), Ti(IV), V (IV и V), Zr (IV), тартрат и цитрат. Также мешает Fe (III) даже в малых концентрациях, его маскируют добавлением тиогликолевой кислоты, что несколько снижает чувствительность методики. Не мешают: до 0,1 г/л Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- до 0,25 г/л, Mn (II), Mo (VI), Ni (II).

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 3,5; ε=21000; λ=555 нм. Определяют до 10—30 % Al_2O_3 методом дифференциальной спектрофотометрии. Мешают: PO_4^{3-} и F^-. Применяют 10^{-3} M раствор.

8-Оксихинолин (оксин). Величина pH 5,5±1 или 9,5±1,5; ε=5000; λ=410 нм. Определяют 0,1—3,0·10^{-3} % Al (III). Мешают: Bi (III), Cd (II), Co (II), Ce (IV), Cu (II), Fe (II и III), Hg (I и II), Mn (II), Ni (II), Pb (II), Sb (III), Sn (II и IV), Ti (IV), Zn (II) и тартрат. Не мешают: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ацетат, щелочные металлы и Ca (II).

Хромазурол С. Величина pH 4—6; ε=30000; отношение Al : R= =1 : 20; λ=540 нм. Определяют 0,001—0,01 % Al (III). Мешают: Ag (I), As (V), Cr (III), Ni (II), Ti (IV), Cu (II), Fe (III), V (IV), WO_4^{2-}, Be (II), Sc (III), Sb (III). Раствор реактива отмеряют точно (пипеткой), так как он окрашен. Не мешают: до 0,5 г Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, ацетат, Pb (II), Cd (II), Zn (II), W (VI), Mn (II) и Sn (II).

Эриохромцианин R. Величина pH 5±1; ε=68000; отношение Al : R=1 : 3; λ=535 нм. Определяют 0,04—0,4·10^{-3} % Al (III). Мешают: Be (II), V (V), Zr (IV). Fe (III) маскируют тиогликолевой кислотой. Не мешают <1 г/л Cl^-, SO_4^{2-}, ацетат, Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II) и Mn (II).

Определение Al(III) в растворах

Определение алюминоном

Отбирают 25,0 мл нейтрального раствора, содержащего до 10 мг Al (III), в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, содержащую 2 мл свежеприготовленного раствора тиогликолевой кислоты, и через 1 мин добавляют 10,0 мл раствора алюминона. Смесь нагревают 10 мин на кипящей водяной бане, затем быстро охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 515 нм в кювете 5 см относительно раствора холостого опыта.

Растворы

Алюминон. Растворяют 0,5 г алюминона, 140 г ацетата аммония, 10 г гуммиарабика в воде и разбавляют до 1 л. Раствор фильтруют; хранят не более 7—10 дней.

Тиогликолевая кислота. Разбавляют 10 мл 80 %-ной тиогликолевой кислоты 90 мл воды. Раствор готовят перед применением.

Определение эриохромцианином

Отбирают 20,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую 0,1 мл раствора тиогликолевой кислоты, 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 5 и 5,0 мл раствора эриохромцианина. Разбавляют водой до метки и дают 45 мин постоять. Измеряют оптическую плотность при 535 нм в кювете 1 см относительно раствора холостого опыта.

Растворы

Эриохромцианин. Растворяют 0,1 г эриохромцианина в 50 мл воды с 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl и разбавляют водой до 100 мл.

Ацетатный буферный раствор. Величина pH 5,0 Растворяют 27,5 г ацетата аммония в 50 мл воды с 0,5 мл 96 %-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Определение 8-оксихинолином

К 25,0 мл нейтрального раствора добавляют 3 мл ацетатного буферного раствора, после чего раствор должен иметь pH 6. Добавляют 20,0 мл раствора 8-оксихинолина и сильно встряхивают смесь в течение 2 мин. Дают отстояться, хлороформенный слой отделяют, фильтруют и фотометрируют при 410 нм в кювете 5 см относительно раствора холостого опыта.

Растворы

8-Оксихинолин. Растворяют 2 г 8-оксихинолина в 100 мл хлороформа.

Ацетатный буферный раствор. Величина pH 5,5. Растворяют 25 г ацетата аммония в 70 мл воды с 5 мл 96 %-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Определение хромазуролом С

В мерную колбу вместимостью 50,0 мл добавляют к 20,0 мл нейтрального испытуемого раствора 2 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 5 и 2,00 мл раствора хромазурола С. Раствор разбавляют до метки водой, pH его должен быть 6,3—6,4. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм в кювете 1 см по раствору сравнения: 2 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл ацетатного буферного раствора и 2,00 мл раствора хромазурола С разбавлены водой в мерной колбе до 50,0 мл.

Растворы

Хромазурол С. Растворяют 0,2 г хромазурола С в 30 мл воды, добавляют 25 мл этанола (96 %-ного) и разбавляют водой до 100 мл.

Ацетатный буферный раствор. Величина pH 5. Растворяют 27,5 г ацетата аммония в 50 мл воды с 0,5 мл уксусной кислоты (96 %-ной) и разбавляют водой до 100 мл.

Определение ализарином С

К 25,0 мл нейтрального раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл при размешивании добавляют 4 мл 0,5 н. раствора HCl, 5 мл 0,05 н. раствора хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 5 мл 1 н. раствора ацетата натрия и 5,00 мл раствора ализарина С. После доведения раствора до метки и перемешивания его нагревают на водяной бане 10 мин. Через 1 ч измеряют оптическую плотность при 485 нм в кювете 5 см относительно раствора холостого опыта.

Раствор ализарина С

Растворяют 40 мг ализарина С (натриевой соли ализаринсульфоновой кислоты) в 100 мл воды.

Примеры определения Al(III) в различных материалах

Определение в железных и марганцевых рудах эриохромцианином R

Спекают 0,25 г руды с Na_2CO_3 (1 : 1) в платиновом пальцевом тигле при 1000—1100 °С в течение 2—3 мин. Спек по охлаждении легко отделяется от тигля; его растворяют в горячей 2 н. HCl, смывая тигель

той же кислотой. Добавляют 15 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают до густых белых паров. По охлаждении разбавляют водой и отфильтровывают SiO_2. Фильтрат в мерной колбе вместимостью 500 мл доводят до метки и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1 каплю раствора р-нитрофенола и 2 н. раствора NaOH до появления желтого окрашивания. Нейтрализуют точно HCl (1 : 3) и дают 2 капли избытка. Добавляют 10 мл 0,035 %-ного раствора эриохромцианина R и 5 мл 32 %-ного раствора CH_3COONH_4. Доводят до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda=530$ нм. Мешают определению большие количества хрома (III) и цинка.

Раствор эриохромцианина R

Растирают 0,35 г реактива с 2 мл HNO_3 (1: 1) в фарфоровой ступке 2 мин. Добавляют 75 мл воды, 0,25 г мочевины, перемешивают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки. Если необходимо, фильтруют.

Определение в железных рудах 8-оксихинолином

Растворяют 2 г руды в 20 мл концентрированной HCl и 5—10 мл концентрированной HNO_3. Если растворение проходит плохо, добавляют 12—15 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают до белых паров. По охлаждении разбавляют до 100 мл и фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л. Фильтр промывают горячей HCl (1 : 100) и горячей водой. По охлаждении раствор доводят до метки.

Отбирают 100,0 мл раствора, добавляют 15 г NH_4Cl и 5—6 капель раствора бромкрезолового пурпурного, нагревают почти до кипения и нейтрализуют добавкой NH_4OH (1 : 1) до перехода окраски индикатора (pH 5,3÷6,8). Осадок гидрооксидов отфильтровывают через 0,5—1 мин и промывают 2 %-ным раствором NH_4Cl. Осадок на фильтре растворяют в 20 мл горячей HCl (1 : 1), фильтр промывают той же кислотой и затем водой до нейтральной реакции. По охлаждении разбавляют в мерной колбе до 250 мл.

Отбирают 25,0 раствора, добавляют 0,2 г винной кислоты, 1 мл концентрированного аммиака и 1 мл 3 %-ной H_2O_2. Через 5 мин добавляют 5 мл насыщенного раствора Na_2SO_3, еще через 3 мин щелочной раствор 1,3 г KCN и 0,4 г KOH в 5 мл воды. Нагревают до 70—80°С. После охлаждения до 25—30°С добавляют 2 г NH_4NO_3; устанавливают pH 8,9±0,3 (контроль pH-метром) добавкой HCl (1 : 1) или NH_4OH (1 : 1). Добавляют 3 мл 2,5 %-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина и 5 мл хлороформа. После отделения фазы $CHCl_3$ добавляют 1 г Na_2SO_3. Экстракцию повторяют еще 2 раза по 5 мл $CHCl_3$. Экстракт доводят до 25 мл хлороформом в мерной колбе и измеряют оптическую плотность при 390 нм.

Определение в глинах и огнеупорах эриохромцианином R

Производят выпаривание 0,5 г пробы в платиновом тигле с 25 мл концентрированной HF и 2,5 мл концентрированной H_2SO_4 на песчаной бане до белых паров. Сплавляют серо-черный остаток с 3 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$. Плав растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4 и переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и той же кислотой разбавляют до метки. Отбирают 5,0 мл в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 1 каплю 80 %-ной тиогликолевой кислоты, 13 мл 0,5 %-ного раствора эриохромцианина R и 50 мл буферного раствора с pH 3,8

(6,44 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 10,45 мл 96 %-ной CH_3COOH в 1 л) и бидистиллятом доводят до метки. Через 40 мин измеряют оптическую плотность при 530 нм.

Определение в свинцовых и оловянных сплавах алюминоном

Растворяют 2,5 г пробы в 30—50 мл царской водки сначала на холоду, затем при нагревании. Добавляют 2—3 г NaCl или KCl, чтобы избежать разбрызгивания и выпаривают досуха. Смачивают остаток 10 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха. К остатку добавляют снова 10 мл концентрированной HCl, 200 мл горячей воды и 30—40 мл 10 %-ного раствора тиоацетамида. Кипятят несколько мин; после 1 ч выдерживания в теплом месте переводят раствор вместе с осадком сульфидов в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют водой до метки.

Отфильтровывают часть раствора, отбирают 100,0 мл фильтрата и выпаривают досуха. Если содержание Al<0,005 %, к остатку добавляют 2 капли концентрированной HCl и с помощью минимального количества воды переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 1 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и 15 мл буферного раствора с алюминоном. Колбу помещают в кипящую водяную баню на 5 мин для развития окраски. Охлаждают колбу под струей воды, доводят до метки водой и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при 515 нм.

Если содержание Al>0,005 %, к остатку добавляют 2 капли концентрированной HCl, 25 мл воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и далее поступают так, как описано выше.

Буферный раствор с алюминоном

Растворяют 125 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 250 мл воды, добавляют 20 мл концентрированной CH_3COOH. Растворяют 0,25 г алюминона в 15 мл воды с добавкой 2—3 капель аммиака (1 : 1) и смешивают с раствором ацетата. Растворяют 5 г бензойной кислоты в 25 мл метанола и, размешивая, вливают в раствор ацетата. Раствор доводят водой до 500 мл и перемешивают.

Определение в фосфатных рудах 8-оксихинолином

Растворяют 0,1 г в 5 мл HNO_3 (1 : 1) и 3 мл 70 %-ной $HClO_4$ при нагревании до белых паров. После охлаждения остаток нагревают на водяной бане с 5 мл HNO_3 (1 : 1) и 20 мл воды. Раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают от основной массы растворимых веществ. Фильтр с остатком сушат, озоляют и прокаливают в платиновом тигле, затем сплавляют с Na_2CO_3. Охлажденный плав растворяют в HNO_3 (1 : 1) и присоединяют к основному фильтрату. Добавляют к раствору 2 мл 70 %-ной $HClO_4$ и выпаривают до белых паров. После охлаждения добавляют к остатку 30 мл воды, растворяют, фильтруют, фильтр промывают, фильтрат доводят до 1 л в мерной колбе. Отбирают 100,0 мл раствора и проводят определение Al (III) с 8-оксихинолином, как описано выше для железных руд.

Определение в меди и медных сплавах алюминоном

Растворяют 0,1—1 г бронзы (без олова), латуни или медного припоя (в зависимости от содержания меды, %) в 5 мл концентрированной HCl и 5 мл 30 %-ной H_2O_2 и выпаривают раствор до 2—3 мл для уда-

ления избытка H_2O_2. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50—500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0—10,0 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 2 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты, 15 мл буферного раствора с алюминоном (см. с. 29) и погружают колбу в кипящую водяную баню на 5—10 мин. Колбу охлаждают под струей воды и доводят до метки. Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при 515 нм.

При построении градуированного графика необходимо в стандартный раствор меди вводить раствор Zn(II) и Ni(II), входящих в состав сплава (без олова).

Так же проводят определение Al (III) в растворах после отделения меди (например, электролизом).

Определение в никеле эриохромцианином R

Растворяют 2 г в 50 мл HNO_3 (1 : 1) при нагревании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотные части в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В одну из них добавляют последовательно 2 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл раствора эриохромцианина R (0,5 г реактива растворены в 500 мл воды с добавкой 2 мл концентрированной HCl), 10 мл 20 %-ного раствора $CH_3COONa\cdot3H_2O$ и доводят до метки. Во вторую колбу добавляют для маскировки Al(III) 0,05 г твердого фторида натрия и перемешивают до растворения. Затем добавляют в том же порядке те же реактивы, что и в первую колбу. Этот раствор служит для сравнения. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 515 нм.

Определение в титане алюминоном

Растворяют 1 г пробы в 20 мл концентрированной HCl. Добавляют 1 мл концентрированной HNO_3 для окисления и кипятят. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 10,0—20,0 мл в стакан, добавляют 5—6 мл концентрированной HNO_3 и 50 мл воды. Добавляют при размешивании 15 мл 5 %-ного раствора купферона и дают постоять 5 мин. Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 0,15 %-ным раствором купферона в HCl (1 : 9) до получения белого осадка.

К Al (III)-содержащему фильтрату добавляют 5 мл концентрированной HNO_3, 3 мл 70 %-ной $HClO_4$ и выпаривают до белых паров. Если в пробе содержится >1 % хрома, добавляют к раствору по каплям концентрированную HCl и выпаривают два раза досуха. При этом хром улетучивается в виде хлористого хромила. Остаток растворяют в 20 мл воды, выпаривают до малого объема, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и после добавления 2 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты ведут далее анализ, как описано при определении алюминия в медных сплавах.

Определение в уране алюминоном

Растворяют 0,5 г пробы в 10—15 мл HNO_3 (1 : 1). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвот в стакан и трижды выпаривают с 10 мл HCl (1 : 1) досуха. Остаток смачивают 2 мл HCl (1 : 1) и переводят малым количеством воды в мерную колбу вместимостью 100 мл; объем должен составлять 10—12 мл. Добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления слабой мути, которая при размешивании исчезает. Добавляют 0,5 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и 15 мл раствора алюминона в ацетатном буфере, погружают колбу на 10 мин в кипящую водяную баню и далее ведут анализ, как при определении Al в сплавах меди.

Определение в цинковых сплавах алюминоном

Растворяют 0,2 г сплава в 10 мл HCl (1 : 1) с добавкой нескольких миллилитров 3 %-ной H_2O_2. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют воду до 10 мл, 5 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и далее ведут анализ, как описано при определении алюминия в меди и медных сплавах.

Цинк также реагирует с алюминоном, образуя бесцветный комплекс, поэтому берут большой избыток раствора тиогликолевой кислоты, чтобы Al(III) также был полностью закомплексован.

Определение в стали эриохромцианином R

Растворяют 0,5 г стружки стали в стакане вместимостью 250 мл в 25 мл 3 н. раствора HNO_3. Нагреванием на водяной бане удаляют окислы азота. Добавляют 3 мл 2 %-ного раствора перманганата калия и кипятят раствор 2 мин. Избыток $KMnO_4$ разрушают добавкой по каплям 10 %-ного раствора нитрита натрия. Отгоняют оксиды азота, охлаждают раствор, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки и перемешивают (основной раствор).

Отбирают 5,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл раствора эриохромцианина R. Через 2—3 мин добавляют 5 мл буферного раствора. Устанавливают pH 5,5. Через 2—3 мин доводят водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 530 нм, используя для сравнения свободную от алюминия пробу стали, прошедшую все стадии анализа. Все применяемые растворы отмеряют точно. Раствор аскорбиновой кислоты годен к употреблению только один день. Температура раствора должна быть 22—25 °С. Оптическую плотность измеряют в течение 6—15 мин. Для высоколегированных сталей градуировочный график строят по соответствующей марке стали. Содержание 1 % ванадия увеличивает ошибку на 0,12 %. Если содержание хрома составляет ~1 %, график строят с возрастающей добавкой от 0,2 до 2,0 % хрома.

Раствор эриохромцианина R

К 0,35 г эриохромцианина R добавляют 2 мл HNO_3 (1: 1). Через 2 мин добавляют 75 мл воды, 0,25 г мочевины и взбалтывают смесь до растворения. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки. Раствор устойчив до четырех месяцев.

Буферный раствор

Растворяют 400 г ацетата натрия $CH_3COONa\cdot3H_2O$ в 400 мл воды, фильтруют и разбавляют до 1 л. Устанавливают pH 8 добавкой концентрированной CH_3COOH или ацетата натрия $CH_3COONa\cdot3H_2O$.

Определение в феррованадии алюминоном

Растворяют 1 г пробы в 20 мл концентрированной HNO_3. Нейтрализуют раствор 10 %-ным раствором NaOH до появления осадка и добавляют 50 мл дополнительно. Кипятят раствор и фильтруют после охлаждения. Осадок на фильтре промывают 2—3 раза водой с добавкой раствора NaOH и выбрасывают. Фильтрат осторожно нейтрализуют 10 %-ной HCl по метилоранжу и разбавляют в мерной колбе водой до 500 мл.

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл

и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 25 мл буферного раствора (9 мл 100 %-ной CH_3COOH и 12,33 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворены в 1 л воды) и 2 мл 0,1 %-ного раствора алюминона. Нагревают до 80 °С. После охлаждения буферным раствором доводят до метки. Измеряют оптическую плотность по холостой пробе без добавки раствора алюминона при 530 нм.

Определение в молибдене хромазуролом С

Растворяют 0,25—1,0 г пробы в 20—30 мл царской водки при нагревании; добавляют воды до 200 мл, 2 мл раствора Fe(III) (10 мг/мл) (коллектор) и осаждают $Fe(OH)_3$ совместно с $Al(OH)_3$ действием концентрированного аммиака. При этом выпадает также осадок молибденовой кислоты H_2MoO_4, которую растворяют избытком аммиака, добавляя его по каплям. Остается осадок бурого цвета. Раствор нейтрализуют HCl (1 : 1) и снова добавляют по каплям аммиак до слабого запаха. Осадку дают скоагулировать на водяной бане, следя за тем, чтобы остался запах аммиака. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 3—4 раза горячей водой. Этот осадок имеет белесую окраску от примеси H_2MoO_4.

Если содержание $Al \leqslant 0,05$ %, осадок переосаждают; смывают с фильтра струей горячей воды и растворяют в 5—7 мл HCl (1:1), снова осаждают действием аммиака и фильтруют через тот же фильтр, промывают 3—4 раза горячей водой. Осадок смывают с фильтра в стакан, растворяют в 2 мл HCl (1:1) при нагревании, фильтруют через тот же фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки. Если содержание $Al < 0,01$ %, осадок растворяют в HCl, добавляя ее по каплям до растворения, доводят до кипения, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 1,0—10,0 мл раствора [с 5—25 мкг Al(III)] в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл HCl (1 : 100), 2 мл 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты [для восстановления Fe(III)]. Прибавляют 2 мл 25 %-ного раствора $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и разбавляют водой до ~40 мл (~pH 5). Добавляют пипеткой 5,0 мл 0,05 %-ного раствора хромазурола С, доводят водой до метки, измеряют оптическую плотность через 5 мин при 545 нм, используя для сравнения холостой опыт со всеми реактивами, кроме хромазурола С. Растворы реактивов, применяемые при анализе, добавляют всегда в точном и одинаковом количестве.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в магниевых сплавах хромазуролом С

Растворяют 0,1 г сплава в 2 мл HCl (1:1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0 мл в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 2 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл 0,1 н. раствора HCl, воды до 50 мл, 5 мл 0,12 %-ного раствора хромазурола С, 5 мл 2 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 545 нм.

Определение в титановых сплавах хромазуролом С

Растворяют 0,5 г сплава в 30 мл HCl (1:1). Раствор фильтруют через фильтр белая лента и промывают горячей водой. Фильтр с осадком сушат, озоляют и сплавляют в платиновой чашке с 3 г Na_2CO_3 и 1,5 г

$Na_2B_4O_7$. Плав смачивают водой, добавляют 30 мл HCl (1:1). Полученный раствор объединяют с фильтратом и в мерной колбе вместимостью 250 мл разбавляют до метки водой.

Отбирают 10,0 мл раствора в делительную воронку, добавляют 5—7 мл 6 %-ного раствора купферона, 15 мл хлороформа и перемешивают. Экстракцию повторяют до получения бесцветного экстракта. Водный слой сливают в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть (содержащую 75—150 мкг Al) переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 10 %-ный раствор NaOH до pH 5—6 и 5 мл 0,1 н. раствора HCl, до 50 мл воды, 5,0 мл 0,12 %-ного раствора хромазурола С, 5 мл 2 н. раствора $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 545 нм.

Определение в нефелино-апатитовых рудах ксиленоловым оранжевым[1]

Смачивают 0,1—0,2 г руды водой в платиновой чашке, добавляют 5—10 мл HF, 5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до густых паров. Добавляют снова HF и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения. Содержимое переводят в стакан, добавляют 20 %-ный раствор NaOH по каплям до появления осадка гидроксидов, затем еще 20 мл раствора NaOH. По охлаждении раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают аликвотную часть в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют добавкой HCl (1:1) до pH 3,5, добавляют 10 мл раствора ксиленолового оранжевого и 20 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,4÷3,5. Нагревают раствор на водяной бане 2—3 мин и после охлаждения доводят до метки буферным раствором. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 555 нм.

БЕРИЛЛИЙ

Реактивы и условия определений

Алюминон. Величина pH 4,6÷5,8 или 7,6; выдерживают при 100 °С 10 мин; $\varepsilon=7600$; $\lambda=536$ нм. Мешают: Al(III), Ca(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Mn(II) и Pb(II). Не мешают при содержании до 1 г Cl^-, Br^-, NO_3^-; до 0,2 г Mg(II), Cd(II), Zn(II), W(VI).

Бериллон II. Величина pH 12÷13,5; $\varepsilon=12000$; $\lambda=620$ нм. Определяют до 6—7 % Be. Мешают: Al(III), Fe(III), Co(II), Cr(III), Mn(II), Ca(II), Mg(II) и Mo(VI).

n-Нитробензолазорезорцин. 0,1 н. раствор NaOH; $\varepsilon=31400$; $\lambda=510\div525$ нм. Мешают определению: Ca(II), Cu(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II), Zn(II).

Морин. 0,1 н. раствор NaOH; Желто-зеленая флюоресценция. Мешают: Sn(II), Sb(III), Zr(IV) и U(IV).

Хромазурол С. Величина pH 6÷8. $\varepsilon=11700$; $\lambda=550$ нм. Определяют 1—10 мкг Be(II). Мешают: оксалат, цитрат, тартрат, PO_4^{3-}, Cu(II), Ni(II), Co(II), Hg(II), Fe(III), F^-. Не мешают до 1 г Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, ацетат.

[1] *Барковский В. Ф., Ганопольский В. И.* Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М.: Химия, 1969. 166 с.

Эриохромцианин R. Величина pH 9,8; ε=13500; λ=512 нм. Определяют 1—20 мкг Be(II). Мешают: >10 мкг Pb(II), Ca(II), Ni(II), Mn(II), Al(III); до 2 мкг Cu(II), Co(II), Zn(II) и Fe(III). Не мешают до 1 г Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cr(VI), W(VI), ацетат и цитрат.

Определение Be(II) в растворах

Определение алюминоном. К 25,0 мл нейтрального раствора, содержащего до 10 мкг Be(II), в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют 5 мл раствора комплексона III (5 г в 100 мл воды) и 10,00 мл раствора алюминона. Смесь нагревают 10 мин на водяной бане, быстро охлаждают до комнатной температуры (под краном) и разбавляют водой до метки. Измерят оптическую плотность при 536 нм в кювете 2 см по холостой пробе, приготовленной с реактивами, как и анализируемая проба.

Раствор алюминона

Растворяют 0,5 г алюминона, 140 г ацетата аммония и 10 г гуммиарабика в воде и разбавляют водой до 1 л. Раствор фильтруют и хранят ограниченное время (7—10 дней).

Определение хромазуролом С

Отбирают 20,0 мл нейтрального испытуемого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 10 мл раствора комплексона III (5 г в 100 мл воды), 5 мл раствора ацетата аммония (10 г в 100 мл воды), 5 мл раствора хромазурола С и доводят водой до метки. Через 1 ч измеряют оптическую плотность при 550 нм по холостой пробе, содержащей все реактивы.

Раствор хромазурола С

Растворяют 0,2 г хромазурола С в 30 мл воды, добавляют 25 мл этанола (96%-ного) и водой доводят до 100 мл.

Определение эриохромцианином R

К 25,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют 5 мл раствора комплексона III (5 г в 100 мл воды) и 5,00 мл раствора эриохромцианина R. При размешивании по каплям добавляют 20%-ный раствор NaOH до перехода красного цвета раствора к желтому, а затем к темно-фиолетовому. После этого добавляют 0,1 мл 25%-ного раствора HCl, pH раствора должен быть ~9,8. Раствор разбавляют водой до метки. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 512 нм по холостой пробе с реактивами [без Be(II)].

Раствор эриохромцианина R

Растворяют 0,9 г эриохромцианина R в 250 мл воды. Затем добавляют 25 г химически чистого хлорида натрия; 25 г химически чистого нитрата аммония; 2 мл 65 %-ной азотной кислоты и 100 мл этанола. Раствор разбавляют водой до 1 л.

Примеры определений бериллия

Определение в цинвальдите морином

Сплавляют 0,1—1,0 г цинвальдита с Na_2CO_3 и обычным способом отделяют SiO_2. Фильтрат разбавляют в мерной колбе до 250 мл. Отбирают аликвот с содержанием 1—10 мкг Be(II), добавляют 20—30 мл 0,2 М раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов), устанавливают pH 6,5 (контроль на pH-метре) добавкой аммиака (1 : 6). Добавляют 4 мл 2,5 н. раствора NaOH и 2 мл 0,02%-ного раствора морина в ацетоне, доводят водой до метки и измеряют флюоресценцию раствора.

Определение в берилле p-нитробензолазорезорцином

Расплавляют в большом платиновом тигле 2 г фторида натрия NaF. После охлаждения помещают 0,5 г берилла в тигель и плавят 5—10 мин. Ставят тигель на асбестовую плиту в вытяжном шкафу. Добавляют 3—3,5 мл концентрированной H_2SO_4, закрывают крышкой и нагревают до выделения белых паров. Дают 5 мин сильно дымить. По охлаждении тигель в стакане заливают 150 мл воды и нагревают до растворения плава. Тигель смывают и убирают. Добавляют 20 г винной кислоты, а после их растворения 12 г NaOH двумя порциями. После добавления каждой порции раствор охлаждают. Продолжают нейтрализацию 50%-ным раствором NaOH и добавляют 5 г избытка NaOH; после охлаждения разбавляют в мерной колбе до 250 мл.

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют из бюретки 20,0 мл раствора p-нитробензолазорезорцина, разбавляют до метки и после перемешивания измеряют оптическую плотность при 515 нм, сравнивая с холостой пробой.

Раствор p-нитробензолазорезорцина

Растворяют 0,05 г реактива и 2 г NaOH в 200 мл воды при перемешивании электрической мешалкой в течение 15 мин.

Холостая проба

Растворяют 40 г винной кислоты в 250 мл воды с добавкой 10 мл 5%-ной H_2SO_4, добавляют 25 г NaOH. Нейтрализуют 50%-ным раствором NaOH и добавляют избыток точно 10 г NaOH. По охлаждении разбавляют до 500 мл в мерной колбе.

Определение в сплавах титана p-нитробензолазорезорцином

Растворяют 5 г пробы в HCl (1 : 1) или 20%-ной H_2SO_4, охлаждают и в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть с содержанием 0,05—0,6 мг Be и <0,1 г Ti, переводят в коническую колбу и разбавляют до 15 мл. Добавляют 15 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и 5 мл маскирующего раствора. Устанавливают pH 5,5 добавкой 2 н. раствора NaOH или 2 н. раствора HCl. Дают 5 мин постоять, добавляют 10 мл раствора реактива и разбавляют до метки. Через 10 мин перемешивают и измеряют оптическую плотность при 515 нм. Определению не мешают: железо, хром, молибден до 2,5 %, ванадий до 4 %, магний до 5 %, алюминий до 6 %.

Растворы

Раствор p-нитробензолазорезорцина.

Растворяют 0,150 г реактива в 500 мл 0,1 н. раствора NaOH, размешивая электрической мешалкой в течение 5 ч, затем фильтруют через асбест. Раствор сохраняется в темной бутыле <1 месяца.

Буферный раствор

Растворяют 116 г лимонной кислоты, 58,7 г безводного тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ и 216 г NaOH в воде и разбавляют до 1 л.

Маскирующий раствор

Разбавляют тройным объемом воды один объем 47%-ного раствора тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Определение в бронзе алюминоном

Растворяют 0,3 г бронзы в 15 мл HNO_3 (1 : 3). Выпаривают почти досуха, разбавляют 40 мл воды и переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл. Добавляют 100 мл 6%-ного раствора ЭДТА. Добавляют аммиак (1 : 1) до слабощелочной реакции. После добавления 3 мл 15%-ного водного раствора ацетилацетона и 12 мл четыреххлористого углерода встряхивают в течение 5—7 мин. Отделяют органическую фазу и повторяют экстракцию еще два раза, добавляя при этом по 3 мл раствора ацетилацетона и 12 мл CCl_4. Органическую фазу собирают в другую делительную воронку, добавляют 15 мл концентрированной HCl и встряхивают 5 мин, при этом Be(II) переходит в солянокислый слой, который отделяют и выпаривают до малого объема (2—3 мл). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты, 15 мл буферного раствора с алюминоном. Величина pH раствора должна быть 5,0—5,2. Разбавляют до метки и через 20 мин измеряют оптическую плотность при 536 нм.

Растворы

Буферный раствор с алюминоном. Растворяют 500 г ацетата аммония CH_3COONH_4 в 1 л воды и добавляют 80 мл концентрированной уксусной кислоты. С этим раствором смешивают раствор 1 г алюминона в 50 мл воды и раствор 2 г бензойной кислоты в 20 мл метанола. Смесь разбавляют до 2 л водой.

Ацетилацетон

Предварительно очищают от кислоты. Для этого встряхивают 200 мл с 20 мл аммиака (1: 1) и затем с 20 мл воды. Затем отгоняют небольшое количество ацетилацетона, собирая фракцию при температуре между 135—137 °С.

Определение в магниевых сплавах алюминоном

Смачивают 1 г пробы 20 мл воды, добавляют порциями 20 мл концентрированной HNO_3 до растворения сплава. Раствор упаривают до малого объема, разбавляют 20—25 мл воды и переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл. Добавляют 15 мл 0,05 М раствора ЭДТА, 5 мл 15%-ного водного раствора ацетилацетона, 2—3 капли концентрированного аммиака и перемешивают. Добавляют 8 мл хлороформа и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения отделяют слой CCl_4. Экстракцию повторяют еще два раза, применяя по 8 мл CCl_4, каждый раз добавляя сначала 5 мл раствора ацетилацетона и две капли аммиака. К объединенному экстракту в другую делительную воронку добавляют 20 мл воды и 15 мл концентрированной HCl, реэкстрагируют Be(II) в водный слой. Раствор выпаривают до 2—3 мл, разбавляют водой и переводят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0—10,0 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и 15 мл буферного раствора с алюминоном (см. выше). Раствор должен иметь pH 5,0÷5,2. Разбавляют до метки, через 20 мин измеряют оптическую плотность при 536 нм.

Если сплав магний—бериллий не содержит Al, то экстракция не требуется. После растворения пробы в HCl (1 : 2) и выпаривания до малого объема проводят прямое определение Be(II) в аликвотной части раствора.

Определение в сплавах ниобия алюминоном

Растворяют 0,1 г сплава в платиновой чашке в 10 мл концентрированной плавиковой кислоты с добавкой по каплям концентрированной HNO_3, добавляют 3—5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до густых белых паров. По охлаждении добавляют 10 мл 10 %-ного раствора винной кислоты (для маскировки ниобия), добавляют 20—30 мл воды и по каплям аммиак (1 : 1) до pH 6 по универсальной индикаторной бумажке. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 5,0—20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл 10 %-ного буферного раствора ацетата аммония, 2 мл 5 %-ного раствора ЭДТА (для комплексования алюминия и других мешающих элементов), 2 мл 0,4 %ного раствора алюминона и разбавляют до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность при 536 нм.

Раствор алюминона

Растворяют 1 г реактива в 50—70 мл воды, добавляют 2 г бензойной кислоты, растворенные в 25 мл метанола или этанола и 100 мл 10%-ного раствора ацетата аммония. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Определение в алюминийбериллиевых сплавах бериллоном II

Растворяют 1 г лигатуры в 50 мл HCl (1 : 1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в другую мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, опускают кусочек бумажки конго и нейтрализуют 5 %-ным раствором NaOH до отчетливо красного цвета бумажки. Приливают 15 мл 0,5 %-ного раствора NaOH, 20 мл 0,04 %-ного раствора бериллона II и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 620 нм по холостой пробе.

ВАНАДИЙ

Реактивы и условия определения

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин. Содержит 4 % HCl; $\varepsilon=4800$; $\lambda=510$ нм. Мешают определению сильные окислители и восстановители, а также Mo(VI), Ti(IV), Zr(IV). Экстрагируют хлороформом. Не мешают Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}; $\leqslant 20$ мкг цитрата, тартрата, Al(III), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), NH_4^+, Ni(II), NO_2^-, Zn(II).

Вариаминовый синий. Величина pH 3,0; $\varepsilon=5600$; $\lambda=570$ нм. Мешают окислители; их устраняют небольшим избытком щавелевой кислоты. Не мешают до 1 мкг Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Mg(II), Ti(IV) и Zn(II).

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 4,6; $\varepsilon=3800$; $\lambda=400$ нм. Мешают: Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Mo(VI) и U(VI).

Пероксид водорода. Раствор 0,6—6 н. H_2SO_4 (или HCl или HNO_3); $\varepsilon=270$; $\lambda=290$ или 460 нм. Определяют 1—10 мг V(V). Экстрагируют эфиром. Мешают: Mo(VI), Ti(IV), U(VI), W(IV), Nb(V), Fe(III),

(Cr(III), Ni(II), Co(II) своей окраской); восстановители I^- и Br^-. Влияние Ti(IV) и Fe(III) маскируют добавлением F^- и PO_4^{3-}.

Образование ванадатовольфрамовой кислоты. 0,25—0,5 М раствор $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, H_3PO_4 (1 : 2), 0,6 н. HNO_3 или H_2SO_4 или $HClO_4$; $\varepsilon=1100$; $\lambda=410$ нм. Мешают: Fe(III), Mo(VI), Ti(IV), Br^-, F^-, Zr(IV); гидролизующиеся Sb(III), Bi(III) и Sn(II); собственной окраской мешают Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III).

1,10-Фенантролин. Определение основано на реакции восстановления Fe(III) ионом V(IV). Полученный ион Fe(II) фотометрируют при pH 2÷9; $\varepsilon=11000$; $\lambda=510$ нм. Мешают гидролизующиеся ионы: Be(II), Sn(II) и Sb(III); окрашенные ионы: Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(III). Мешают оксалаты, тартраты, ClO_4^-, $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}.

Определение V(V) в растворах

Определение вариаминовым синим. В мерную колбу вместимостью 50 мл к 25,0 мл нейтрального раствора добавляют 1 мл раствора комплексона III, 5 мл буферного раствора pH 3,0, 5 мл раствора алюмокалиевых квасцов (10 г в 100 мл воды), 2 мл раствора вариаминового синего и разбавляют водой до метки. pH должен быть 3,0. Через 1 ч измеряют оптическую плотность при 570 нм в кювете 5 см по холостой пробе, состоящей из растворов реактивов, без испытуемого раствора.

Растворы

Вариаминовый синий. 50 мг реактива растворяют в 100 мл воды при длительном встряхивании. Раствор готовят ежедневно свежим.

Комплексон III.

Растворяют 5 г комплексона III при нагревании в 50 мл 0,1 н. раствора NaOH и добавляют 50 мл 0,1 н. раствора HCl.

Буферный раствор

Величина pH 3,0. Растворяют 10 г ацетата аммония в воде, добавляют 60 мл уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Определение диэтилдитиокарбаминатом натрия

В делительной воронке смешивают 20,0 мл испытуемого раствора с 5 мл стандартного буферного раствора с pH 4,62, 10 мл раствора реактива (100 мг в 100 мл воды) и 10,0 мл хлороформа; встряхивают в течение 2 мин. Отделяют слой хлороформа в пробирку с 0,5 г безводного сульфата натрия. Измеряют оптическую плотность при 400 нм в кювете 2 см по хлороформу.

Определение N-Бензоил-N-фенилгидроксиламином

В делительную воронку вместимостью 100 мл к 20,0 мл раствора V(V) добавляют 15 мл 25 %-ного раствора HCl. Добавляют 10,0 мл раствора реактива и встряхивают 1 мин. Хлороформенный слой отделяют в пробирку с 1 г безводного сульфата натрия. Измеряют оптическую плотность через 15 мин при 510 нм в кювете 2 см по хлороформу.

Раствор реактива.

Растворяют 0,1 г N-бензоил-N-фенилгидроксиламина в 100 мл свободного от этанола хлороформа. Этанол добавляют в хлороформ для стабильности. Для удаления этанола 500 мл хлороформа встряхивают с пятью порциями по 250 мл воды в течение 1 мин. Затем хлороформ сушат несколько часов в вакууме над хлоридом кальция ($CaCl_2$ должно быть ⩽95 %). Наконец, хлороформ перегоняют и хранят в темной склянке в холодильнике. Он пригоден к работе несколько дней.

Примеры определений ванадия

Определение в рудах в виде ванадатовольфрамовофосфорной кислоты

Растворяют 0,5—3,0 г пробы в закрытом стакане при нагревании в смеси 5—7 мл концентрированной HNO_3 и 5—7 мл концентрированной H_2SO_4. По окончании реакции стекло снимают и раствор выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в малом объеме горячей воды, фильтруют и промывают. Нерастворимый остаток с фильтром сушат, озоляют и сплавляют с карбонатом натрия Na_2CO_3. Плав растворяют в HCl (1 : 1) и после выпаривания с 3 мл концентрированной H_2SO_4 растворы объединяют. Раствор (~80—100 мл) переводят в электролизер ртутного катода и проводят электролиз при 0,15 А/см² до полного удаления железа (~1 ч, проба с раствором $K_3[Fe(CN)_6]$. Бесцветный раствор [с V(IV)] выпаривают до ~30 мл, окисляют несколькими каплями брома, кипятят, переводят в мерную колбу вместимостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть (30—300 мкг ванадия) в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 0,5—1 мл концентрированной HCl, 5 мл 4 %-ного раствора H_3PO_4 и 1 мл 0,25 М раствора вольфрамата натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность через 15 мин при 420 нм.

Мешает определению титан, если его отношение к ванадию >100:1. Применяют фторид натрия для маскировки титана, при этом допустимое отношение повышается до 700 : 1.

Определение титана и ванадия в рудах пероксидом водорода

Сплавляют 1—2 г руды с 6-кратным количеством сульфата калия $KHSO_4$. Плав растворяют в 25 мл 2 н. раствора H_2SO_4, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 40 %-ного раствора H_3PO_4 и 10 мл 3 %-ного раствора H_2O_2, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность (E_1) при 430 нм. Холостую пробу ведут параллельно без добавки H_2O_2. Величина измерения оптической плотности соответствует сумме содержания титана и ванадия.

Для определения ванадия отбирают 50,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл насыщенного раствора фторида натрия (для маскировки титана), 10 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность (E_2) при 460 нм, сравнивая с холостой пробой. Содержание титана определяют по разности ($E_1 - E_2$), пользуясь градуировочным графиком для титана.

Определение в хроме 1,10-фенантролином

Растворяют 2 г пробы в 40 мл H_2SO_4 (1 : 1) с добавкой 5—6 капель концентрированной HNO_3 и нагревают до появления белых паров. По охлаждении разбавляют до 200 мл, охлаждают, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора хлорида железа и 1 %-ный раствор $KMnO_4$ до розового окрашивания. Осаждают ванадий (V) и железо (III) 5 %-ным раствором купферона. Осадок отфильтровывают и промывают холодной промывной

жидкостью (1,5 г купферона растворены в 1 л 10 %-ной H_2SO_4). Промытый осадок озоляют в платиновом тигле и сплавляют с карбонатом натрия Na_2CO_3. Плав по охлаждении растворяют в воде, остаток отфильтровывают и промывают 2 %-ным раствором Na_2CO_3. Фильтрат подкисляют HCl (1 : 1) и выпаривают раствор до 60—70 мл. По охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл концентрированной HCl и 5 мл 4 %-ного свежеприготовленного раствора нитрита калия (для восстановления ванадия) и дают 10—15 мин постоять. Для разрушения избытка нитрита добавляют 2 мл насыщенного раствора мочевины и оставляют на 20—25 мин, изредка встряхивая для удаления газов. Затем добавляют 1 мл 0,05 %-ного раствора хлорида железа и 1 мл 0,5 %-ного раствора 1,10-фенантролина, нейтрализуют концентрированным аммиаком по бумажке конго до слабощелочной реакции. Через 25—30 мин доводят раствор 2 %-ным раствором борной кислоты до метки и измеряют оптическую плотность при 510 нм. Раствором сравнения служит аликвотная часть пробы, восстановленная нитритом, с добавлением HCl и H_3BO_3 (без фенантролина). Если проба хрома содержит >5 % железа, к раствору пробы не добавляют 1 %-ный раствор хлорида железа.

Определение в стали пероксидом водорода

Растворяют 0,5 г пробы в 40 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл 40 %-ной H_3PO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л), окисляют 5 мл HNO_3 (1 : 1) и кипятят до удаления оксидов азота. К горячему раствору добавляют 5 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают до появления белых паров и дают дымиться 3 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Отбирают 25,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 4 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки. Для приготовления раствора сравнения отбирают 25,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 4 мл раствора $FeSO_4$ (15 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 10 мл концентрированной H_2SO_4 растворены в 1 л воды) и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность через 5 мин при 460 нм. Чтобы убедиться, что в пробе нет титана, после измерений добавляют несколько капель 10 %-ного раствора фторида натрия и наблюдают изменение окрашивания. Кроме титана, мешает молибден (при содержании >1 %), который дает такую же реакцию. Следует применять плексигласовые кюветы.

Определение в стали в виде вольфрамованадиевофосфорной кислоты

Растворяют 0,5 г пробы в 25 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 разбавлены до 1 л), окисляют 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до белых паров. По охлаждении добавляют 30 мл воды, растворяют выделившиеся соли, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Отбирают 10,0 мл основного раствора в стакан, добавляют из бюретки 0,01 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивого розового окрашивания, дают 2 капли избытка раствора $KMnO_4$. Добавляют 20 мл H_3PO_4 (1 : 5) и 5 мл 0,25 М раствора вольфрамата натрия (8,25 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 100 мл воды), разбавляют до 50 мл, спускают 2 стеклянные бусинки, закрывают часовым стеклом и кипятят 5 мин. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки.

Раствор сравнения готовят также, но без добавки раствора вольфрамата натрия. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм.

Содержание вольфрама до 20 % и молибдена до 2 % не оказывает заметного влияния на определение.

Определение в ниобиевых сплавах с пероксидом водорода

Растворяют 0,1 г сплава в платиновой чашке в 5—6 мл концентрированной HF, добавляя несколько капель концентрированной HNO_3. Добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают до появления белых паров, добавляют 1 г фторида аммония (для устранения влияния ниобия и титана), переводят раствор малым количеством воды в мерную колбу вместимостью 100 мл, охлаждают и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4, воду почти до метки, 1 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 460 нм по холостой пробе с реактивами, кроме H_2O_2.

Метод дифференциальной спектрофотометрии

Определение в алюминиевых сплавах пероксидом водорода

Смачивают 0,15 г сплава 1 мл воды, добавляют 10 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают до появления белых паров. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл 70 %-ной $HClO_4$, 8 мл воды и перемешивают. После охлаждения добавляют 1 мл 5 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 460 нм. Алюминий не мешает определению. Определяют 20—25 % V(V) с относительной ошибкой ±0,2 %.

Стандартный раствор V(V) 1 мг/мл готовят растворением 1,785 г V_2O_5 в 800 мл 25 %-ного раствора $HClO_4$ и разбавлением до 1 л водой.

ВИСМУТ

Реактивы и условия определения

Висмутол I. 5 мл HNO_3 (1 : 9) на 100 мл раствора; $\varepsilon = 12\,000$; $\lambda = 440$ нм. Определяют 1—10 мкг.

Дитизон. Величина pH 9÷10; $\varepsilon = 63\,000$, $\lambda = 505$ нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Pb(II), Sn(II), Tl(I), сульфиды. Не мешают: Cl^- Br^-, I^-, CN^-, ацетат, цитрат, тартрат, Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Pd(II), Zn(II), Ni(II).

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 7÷10; $\varepsilon = 6300$; экстрагируют CCl_4; $\lambda = 370 \div 400$ нм. Мешают: Hg(II), Pb(II), их маскируют добавкой ЭДТА; CN^- и NH_4OH; мешающие Be(II) и Sb(III) маскируют добавлением винной кислоты.

Иодид I^-. Среда 2,0±0,5 н. H_2SO_4 или HNO_3 $(BiI_4)^-$; $\varepsilon = 9\,100$; $\lambda = 450$ или 465 или 337 нм. Мешают: окислители, Ag(I), Hg(II), Pb(II), Sb(III) и W(VI).

Ксиленоловый оранжевый. 10 мл 1 н. H_2SO_4 на 100 мл раствора; $\varepsilon = 11\,000$; $\lambda = 545$ нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Cl^-, [Sb(III) и Sn(II) маскируют добавлением лимонной кислоты, Mo (VI) — добавлением H_2O_2]. Не мешают Al(III) и Fe(III).

Тиомочевина. Среда 1—2 н. HNO_3 или $HClO_4$; $\varepsilon=35\,000$; $\lambda=322$ нм; $\varepsilon=9000$ при $\lambda=470$ нм. Мешают: Fe(III), Hg(II), Pb(II), Sb(III), Sn(II), W(VI), а также Cu(II), Ni(II) и Cr(III) своей окраской.

Определение Bi(III) в растворах

Определение висмутолом 1

В мерную колбу вместимостью 20,0 мл отбирают 10,0 мл нейтрального раствора, добавляют 1 мл HNO_3 (1 : 9), 1 мл раствора гуммиарабика (1 г в 100 мл воды), 2 мл раствора висмутола 1 (0,5 г реактива в 100 мл воды) и разбавляют до метки водой. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 440 нм в кювете 5 см по воде.

Определение ксиленоловым оранжевым

Отбирают 10,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (5 г в 100 мл воды), 2,5 мл 1 н. раствора H_2SO_4, 2 мл раствора ксиленолового оранжевого (50 г реактива растворены в 100 мл 0,1 н. H_2SO_4) и доводят водой до метки. Проводят измерения оптнческой плотности при 545 нм в кювете 5 см по холостой пробе, состоящей из растворов реактнвов.

Определение дитизоном

В делительную воронку вместимостью 100 мл отбирают 25,0 мл нейтрального илн слабощелочного раствора, добавляют 5 мл раствора KCN. Величина pH должна быть 9—10. Добавляют 10,0 мл раствора дитизона и встряхивают в течение 2 мин. Экстракт отделяют и измеряют оптическую плотность при 505 нм в кювете 1 см по хлороформу. Если возникла муть, то ее устраняют обработкой безводным сульфатом натрия.

Растворы

Растворяют 0,02 г дитизона в 100 мл хлороформа путем длительного взбалтывания и обрабатывают 4 раза порциями по 50 мл аммиачного раствора (1 мл 10 %-ного аммиака в 200 мл воды). Водную вытяжку фильтруют, добавляют к ней 100 мл четыреххлористого углерода и 1 мл 25 %-ного раствора HCl и встряхивают. Зеленую органическую фазу трижды промывают порциями по 50 мл воды и снова фильтруют. Этот основной раствор устойчив ~4 недели при хранении в темноте. Для работы готовят 0,001 %-ный свежий раствор по мере надобности: 10,0 мл основного раствора разбавляют хлороформом до 200 мл.

Цианид калия. Растворяют 1 г KCN в воде, устанавливают pH раствора 9 добавкой аммиака и разбавляют водой до 100 мл.

Примеры определений Bi(III)

Определение в вольфрамовой руде иодидом

Нагревают 1 г руды с 20 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) до прекращения выделения NO_2 (1,5—2 ч). Если в пробе >1 % Bi, берут больше кнслоты и дольше нагревают. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют из бюретки 7 мл раствора Na_2SO_3 (1 г Na_2SO_3 растворен в воде, добавлено 0,8 мл

концентрированной H_2SO_4 и разбавлено до 200 мл; раствор готовят свежим ежедневно) и 8 мл 1,7 %-ного раствора KI, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность прн 460 нм, сравнивая с холостой пробой.

Определение в сталях и чугунах диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 1 г пробы в 20 мл царской водки при нагреванин, выпаривают досуха, смачивают остаток концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 25 мл HCl (1 : 1), и фильтруют раствор в делнтельную воронку вместимостью 100 мл, стакан и фильтр промывают 3—5 раз порциямн по 5 мл HCl (1 : 1), но чтобы объем в воронке не превышал 45 мл. Добавляют 50 мл эфнра и встряхивают для экстракции основной массы Fe^{3+}. После разделения слоев водную фазу осторожно упаривают в стакане почти досуха. После охлаждения остаток смачивают несколькими каплями концентрированной HCl н растворяют в 25 мл воды. Добавляют 0,2 г аскорбиновой кислоты, через 2 мин — 10 мл 20 %-ного раствора калия или натрня тартрата, 1 г ЭДТА, 6—7 мл концентрированного аммиака и 1 г KCN, переводят раствор в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 0,2%-ного раствора диэтнлдитиокарбамината натрия, пипеткой — 25,0 мл хлороформа и встряхивают смесь в течение 5 мин на встряхивающей качалке. После разделения слоев фильтруют желтую органическую фазу через вату в сухую колбу. Измеряют оптическую плотность при 367 нм по холостой пробе. Сохраняют раствор желтого комплекса висмута в темноте.

Определение в алюминии тиомочевиной

Растворяют 2 г пробы в 30 мл HCl (1 : 1) с добавкой 2 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 100 мл воды с 30 мл концентрнрованной HCl. Осаждают Bi_2S_3 пропусканием сероводорода в течение 25 мин. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают насыщенной H_2S водой и растворяют в HNO_3 (1 : 1). Раствор кипятят, разбавляют до 25 мл, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл смеси кислот [300 г винной, 200 г лимонной кислоты растворяют в 500 мл воды и добавляют 100 мл HNO_3 (1 : 1] и 25 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Определение в алюминиевых сплавах тиомочевиной

Обрабатывают 0,1 г сплава 5 мл HCl (1 : 1) без подогревания. При этом Al и Mg растворяются, а Bi, Cu и Pb остаются в осадке. По окончании реакции прибавляют 5 мл воды и отфильтровывают осадок на маленький фильтр, быстро промывают его два раза горячей водой. Осадок растворяют на фильтре 5—10 мл горячей HNO_3 (1 : 1), собирая жидкость в мерную колбу вместимостью 50 мл. Фильтр промывают небольшими порциями HNO_3 (1 : 10) н водой. Добавляют 10 мл насыщенного раствора тиомочевины и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 440 нм. Определяют Bi в прнсутствии 3,5—6 % Cu и 0,2—0,6 % Pb.

Определение в свинце тиомочевиной

Растворяют (1 г при 0,005—0,05 % Bi, 10 г при 0,0005—0,005 %) в HNO_3 (1 : 4) при нагревании. Раствор упаривают до малого объема, остаток растворяют в небольшом объеме воды и нейтрализуют 2 н. раствором Na_2CO_3 до появления мути основного карбоната Bi (и Pb). Добавляют еще 4—5 мл раствора Na_2CO_3 и кипятят смесь 1—2 мин. В осадке будет весь Bi и немного Pb.

Возможно полнее сливают жидкость с осадка через маленький фильтр и без промывания переносят фильтр с осадком в стакан, в котором проводилось растворение. Осадок растворяют в 5—10 мл HNO_3 (1 : 4). Если в пробе значительное содержание сурьмы, вводят 1—2 г винной кислоты (для связывания Sb). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл насыщенного раствора тиомочевины, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Определению не мешают: цинк, кадмий, кобальт, никель, мышьяк (до 1 %), олово (до 0,1 %), железо (до 0,05 %) и ион Cl^-.

Определение в олове тиомочевиной

1. Растворяют 2 г пробы в 16 мл концентрированной HBr с добавкой 4 мл брома в закрытом стакане. Добавляют 5 мл 70 %-ной $HClO_4$ и выпаривают до белых паров, добавляют еще два раза по 10 мл концентрированной HBr и нагревают до паров. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 440 нм.

2. Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 50 мл в 5 мл царской водки при нагревании. После охлаждения добавляют 15 мл HNO_3 (2 : 13), переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора тиомочевины и разбавляют водой до метки. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Градуировочный график строят по раствору 1 г/л Sn(II) с добавлением от 0,1 до 1,0 мг Bi(III).

Определение в свинцовооловянном припое тиомочевиной

Растворяют 0,5—1,0 г сплава в мерной колбе вместимостью 100 мл при 70 °C в 50 мл смеси кислот [300 г винной кислоты, 200 г лимонной кислоты в 500 мл воды с добавлением 100 мл HNO_3 (1 : 1)]. При высоком содержании олова растворение ускоряют добавкой нескольких миллилитров 70 %-ной $HClO_4$. По охлаждении добавляют 20 мл HNO_3 (1 : 1) и разбавляют до метки (колба А). Отбирают пипеткой 50,0 мл раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 мл (колба Б). Раствор в колбе А будет раствором сравнения. В колбу Б добавляют из бюретки 20,0 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, и оба раствора разбавляют до метки. Сразу же измеряют оптическую плотность при 470 нм.

При большом содержании Pb может возникнуть муть, которую отфильтровывают. При содержании в сплаве >20 % олова в колбы перед разбавлением добавляют по 25 мл смеси кислот.

Определение в цинке тиомочевиной

Растворяют 5 г пробы в 50 мл концентрированной HCl с добавлением нескольких капель 15 %-ной H_2O_2. Кипятят до разрушения H_2O_2. Разбавляют до 150 мл и пропускают H_2S в течение 25 мин для осаждения Bi_2S_3. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают насыщенной H_2S водой. Осадок растворяют в HNO_3 (1 : 1), кипятят и разбавляют до 25 мл. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл смеси кислот [300 г винной, 200 г лимонной в 500 мл воды с добавкой 100 мл HNO_3 (1 : 1)] и 25 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 440 нм по холостой пробе со всеми применяемыми реактивами.

Определение в никеле тиомочевиной

Растворяют 10—20 г пробы в 100—200 мл HNO_3 (1 : 1) и разбавляют до 250—300 мл. Добавляют 0,5 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; 0,5 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и 3 г NH_4Cl, нагревают до 70 °C и осаждают $Fe(OH)_3$ (коллектор) с BiO(OH) добавкой концентрированного аммиака. Через 30 мин осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,5 %-ным раствором аммиака. Осадок смывают с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в горячей HCl (1 : 1). Фильтр промывают горячей водой. Раствор нагревают до 70 °C, добавляют 1—2 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и снова ведут осаждение концентрированным аммиаком, фильтруют и растворяют в горячей HCl (1 : 1), нагревают до кипения и восстанавливают Fe(III) добавкой 10 %-ного раствора $SnCl_2$ до обесцвечивания, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают сухой пипеткой 50,0 мл в другую мерную колбу вместимостью 100 мл. В обе колбы добавляют по 20 мл смеси кислот [300 г винной, 200 г лимонной растворены в 500 мл воды с добавкой 100 мл HNO_3 (1 : 1)] и по 10 мл H_2SO_4 (1 : 4). Одну колбу разбавляют до метки, она служит раствором сравнения. В другую добавляют до метки 10 %-ный раствор тиомочевины. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Определение в меди тиомочевиной

Растворяют 10 г медной стружки в 100 мл HNO_3 (1 : 1) в стакане емкостью 600 мл и отгоняют NO_2. Нейтрализуют добавкой аммиака (1 : 1) до pH 0,7÷1,4, разбавляют до 150 мл, добавляют 10 мл 8 %-ного раствора $Mn(NO_3)_2$ и нагревают до кипения. В кипящем растворе осаждают $MnO(OH)_2$ (коллектор) совместно с BiO(OH) добавкой 2 мл 2 %-ного раствора $KMnO_4$ и кипятят 2—3 мин. Осадок отфильтровывают с небольшой добавкой фильтробумажной массы через фильтр белая лента и промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтрат (~150 мл) нагревают до кипения и снова добавляют 2 мл 2%-ного раствора $KMnO_4$. Осадок отфильтровывают через второй фильтр и промывают 1 раз. Оба фильтра вместе с осадком помещают в стакан, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 20 мл концентрированной HNO_3 и проводят мокрое озоление нагреванием до белых паров. После полного разложения органических веществ раствор должен быть прозрачным и почти бесцветным. После охлаждения смывают стенки стакана несколькими миллилитрами воды и снова нагревают до паров. По охлаждении разбавляют 10 мл воды, добавляют 10 мл 2 %-ного раствора гидразинсульфата и кипятят 5 мин. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 25 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Если во время мокрого озоления появится черное окрашивание от органических веществ фильтра, то осторожно добавляют по каплям концентрированную HNO_3 и снова выпаривают до паров. Такую обработку повторяют до получения совершенно прозрачного раствора. Если в сплаве имеется селен и теллур, их восстанавливают гидразинсульфатом и отфильтровывают.

ВОЛЬФРАМ

Реактивы и условия определения

Роданид (тиоцианат SCN^-). Среда 8,5—9,5 н. HCl, 10 %-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, винная кислота; $\varepsilon = 11\,500$, $\lambda = 398 \div 405$ нм. Мешают:

ниобий и ванадий, так как дают такую же окраску; мешающие мышьяк, селен и теллур восстанавливают до металлов. Хром, никель и кобальт мешают определению, так как имеют собственную окраску. Замедляют реакцию фторид- и нитрат-ионы. Выпадают в виде тиоцианатов свинец и медь.

Дитил (толуол-3,4-дитиол). Величина pH 1,5÷2,5; 20 %-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 6 н. растворе HCl, 15 %-ный раствор $TiCl_3$; $\varepsilon = 19\,200$, $\lambda = 630 \div 640$ нм. Экстрагируют окрашенный комплекс уксусно-бутиловым эфиром или изопентанолом. Мешает Mo(VI) — дает такое же окрашивание.

Примеры определений вольфрама

Определение в титане роданидом

Растворяют при нагревании 0,2 г пробы в 20 мл концентрированной HCl с добавлением 1 мл фтороборной кислоты (к 280 мл охлажденной до 10 °C HF добавляют порциями 130 г H_3BO_3 и перемешивают до растворения; раствор хранят в полиэтиленовой посуде). По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл концентрированной HCl, 10 мл 15 %-ного раствора NH_4SCN и разбавляют до метки. Через 5 мин стояния при 20±±1 °C измеряют оптическую плотность при 400 нм. Окраска после 2 ч начинает изменяться. При содержании ванадия >0,05 % и молибдена — 0,25 % ошибка определения сильно возрастает. Рекомендуется вести определение с дитиолом.

Определение в цирконии роданидом

Смачивают в платиновой чашке 1 г пробы 5 мл воды и добавляют концентрированную HF до полного растворения навески и получения прозрачного раствора. Осторожно выпаривают до появления первых кристаллов, охлаждают, добавляют 5 мл концентрированной HF, переводят в полиэтиленовую мерную колбу, вместимостью 100 мл, разбавляют до метки и далее ведут анализ так как описано выше.

Определение в тантале роданидом

Растворяют 1 г пробы в платиновой чашке в 5 мл концентрированной HF с добавкой по каплям концентрированной HNO_3 до получения прозрачного раствора. Добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагревают до появления белых паров. После охлаждения добавляют 5 мл концентрированной HF, переводят в полиэтиленовую мерную колбу вместимостью 100 мл и далее ведут анализ так, как описано выше.

Определение в стали роданидом

Растворяют 1 г пробы в 40 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_3PO_4 и 150 мл концентрированной H_2SO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л), добавляют 6 мл концентрированной H_3PO_4, окисляют концентрированной HNO_3 и выпаривают до белых паров. После охлаждения разбавляют до 50 мл водой, переводят раствор в мерную колбу 100 мл и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Раствор пробы

Отбирают 5,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 40 мл раствора $SnCl_2$ (5 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворены в 500 мл концентрированной HCl и разбавлены до 1 л), 3 мл 25 %-ного раствора NH_4SCN и 1 мл раствора $TiCl_3$ (смесь 21,5 мл 15 %-ного раствора $TiCl_3$ с 25 мл концентрированной HCl разбавлена до 1 л). Перемешивают после добавления каждого реактива и доводят до метки.

Раствор сравнения

Готовят точно так же, только без добавления раствора NH_4SCN. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при 420 нм.

Если проба не растворяется в смеси кислот, ее растворяют в HCl или в смеси HCl с HNO_3. Затем упариванием с H_2SO_4 до паров удаляют HNO_3. В конечном растворе должно быть ~6 мл концентрированной H_2SO_4 и 12 мл концентрированной H_3PO_4 на 100 мл раствора.

Пробы с высоким содержанием Si после дымления и разбавления отфильтровывают от осадка SiO_2. Мешает V (V) при концентрации >0,2 %; на каждый процент V вычитают 0,19 % W. Mo (VI) мешает при содержании >1,5 %.

Определение в стали дитиолом

Растворяют 0,2 г пробы в 12 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 разбавлены до 1 л) с добавкой 5 мл концентрированной HCl. Окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и упаривают до белых паров. После охлаждения добавляют 100 мл воды, растворяют соли при нагревании, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают 20,0 мл основного раствора в стакан и нагревают до паров. После охлаждения добавляют 5 мл 4 М раствора HCl, нагревают до растворения и снова охлаждают. После добавки 5 капель 10 %-ного раствора гидроксиламина и 10 мл раствора дитиола (1 г дитиола растворен в 100 мл уксусноамилового эфира, раствор применяют свежеприготовленным) дают стоять 15 мин при 20—25 °C, изредка перемешивая.

Переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, смывают стакан 3 раза по 2 мл уксусноамилового эфира, встряхивают и дают слоям разделиться. Водную, содержащую W (VI), вытяжку переводят в колбу вместимостью 50 мл. Органическую фазу промывают два раза порциями по 5 мл 4 М раствора HCl, встряхивают и дают отстояться. Водную фазу собирают в ту же колбу. Эфирную фазу, содержащую Mo(VI), отбрасывают. Объединенную водную вытяжку осторожно нагревают, чтобы отогнать эфир, а затем выпаривают после добавки нескольких капель концентрированной HNO_3 до появления белых паров SO_3. Выпаривание повторяют до полного разрушения органической фазы и прояснения раствора. После охлаждения стенки колбы смывают небольшими порциями воды и выпаривают раствор до паров SO_3.

К остатку добавляют 5 мл 10 %-ного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и нагревают 4 мин на кипящей водяной бане. После этого добавляют 5 мл 1,0 %-ного раствора дитиола и еще раз нагревают 10 мин. Переводят раствор в делительную воронку вместимостью 50 мл, споласкивают колбу три раза порциями по 2 мл уксусноамилового эфира, встряхивают и дают отстояться органической фазе. Нижнюю водную фазу выбрасывают. После добавки 5 мл концентрированной HCl встряхивают, дают отстояться и удаляют водную фазу. Органическую фазу, содержащую комплекс вольфрама с дитиолом, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют уксусноамиловым эфиром до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 640 нм по

холостой пробе стали, не содержащей вольфрама и прошедшей всю ту же обработку.

Молибден (VI) также образует интенсивно окрашенный комплекс, поэтому его отделяют. У сталей с высоким содержанием кобальта обрабатывают последний экстракт концентрированной HCl.

Раствор дитиола

Растворяют 1 г дитиола в 100 мл уксусно-амилового эфира. Раствор применяют только свежеприготовленным.

Определение в молибденовом сплаве роданидом методом дифференциальной спектрофотометрии

Растворяют 0,1 г сплава в 3 мл 30 %-ного пероксида водорода, добавляют 5 мл аммиака (1 : 1) и продолжают нагревание до обесцвечивания раствора и прекращения выделения пузырьков газов. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть раствора (1—1,5 мг W(VI)) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2,5 мл 6 н. раствора KSCN, 20 мл HCl (1 : 1), по каплям 1 %-ный раствор $TiCl_3$ до перехода красной окраски в устойчивую желто-зеленую и еще 15 капель. Разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 410 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1 мг W(VI) в 50 мл, прошедшему ту же обработку.

Определению мешает Mo(VI); в результате анализа вводят поправку (1 % Mo соответствует 0,02 % W). Определяют 35—65 % W с относительной ошибкой ±1 %.

Градуировочный график строят по стандартному раствору, содержащему 0,1 мг W(VI) в 1 мл. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают от 10,0 до 15,0 мл стандартного раствора W(VI), проводят такую же обработку их, как и анализируемой пробы, и проводят измерения оптической плотности при 410 нм по раствору, содержащему 1 мг W(VI) в 50 мл.

Раствор хлорида титана (III) 1 %-ный

Готовят перед применением путем растворения навески металлического титана в концентрированной HCl. Этой же кислотой доводят раствор до метки.

ГАЛЛИЙ

Реактив и условия определения

Родамин С. Раствор 6 н. HCl. Хлоргаллат родамина экстрагируют бензолом; λ=565 нм; ε=60000 или смесью бензола с бутилацетатом (4 : 1); λ=562 нм, ε=78900. Мешающее влияние Fe(III), Sb(V), As(V), Mo(VI), Tl(III), Te(IV) и Se(IV) устраняют введением $TiCl_3$. Ионы Al(III) и Cu(II) экстрагируют бутилацетатом из 6 н. раствора HCl.

Пример определения Ga(III) в техническом алюминии родамином С

Растворяют 0,25 г металлического алюминия в 20—30 мл 6 н. раствора HCl. Добавляют к раствору по каплям 5%-ный раствор $TiCl_3$ в концентрированной HCl до появления фиолетовой окраски. Через 2—3 мин раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, сполоснув стакан 3—5 мл 6 н. раствора HCl. Прибавляют к раствору равный объем бутилацетата и встряхивают 1 мин. После разделения фаз водный слой отбрасывают, экстракт промывают два раза порциями по 2—3 мл 6 н. раствора HCl. Проводят реэкстракцию Ga(III) 10—15 мл воды в течение 1 мин. Нижний слой переводят в фарфоровую чашку. Реэкстракцию повторяют, сливая раствор в ту же чашку. Прибавляют 0,1 г NaCl и выпаривают раствор на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 6 н. HCl, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят объем до метки 6 н. раствором HCl. Отбирают 5,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 25—50 мл, вводят в воронку 0,2 мл 5%-ного раствора $TiCl_3$ в 6 н. HCl, 10 мл смеси бензола с бутилацетатом (4 : 1) и 0,5 мл родамина С (0,5%-ный водный раствор). Смесь взбалтывают 2 мин, и после разделения фаз нижний слой выбрасывают, а окрашенный органический экстракт фильтруют через слой стеклянной ваты. Измеряют оптическую плотность при 562 нм в кювете 1 см по смеси бензола с бутилацетатом.

ГЕРМАНИЙ

Реактив и условия определения

Фенилфлуорон. Среда 0,5—1,5 н. HCl; ε=38500, λ=530 нм. Мешают: Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Sn(IV), Nb(V), Ta(V), Sb(III), Te(IV), Mo(VI), W(VI), V(V), Cr(VI), Mn(VII) и Ce(IV).

Образование германомолибдата. Среда 0,15—0,30 н. HNO_3 или H_2SO_4 или 1,4—3,0 н. уксусной кислоты. λ=440 нм. Мешают: Ag(I), Al(III), As(III), Co(II), Cr(III и VI), Fe(III), Pb(II), Sn(II), Th(IV), Ti(IV), V(V), Zr(IV), PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}.

Восстановление германомолибдата. Среда 0,2 н. H_2SO_4; λ=830 нм. Мешают: Ba(II), Bi(III), Fe(III), Pb(II), V(V), F^-, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}.

Примеры определений Ge(IV)

Определение в железной окисной руде фенилфлуороном

К 0,5—1,0 г руды в платиновой чашке прибавляют по каплям из пипетки 5 мл концентрированной HNO_3, избегая бурной реакции, и выпаривают на водяной бане досуха. Обработку азотной кислотой и выпаривание повторяют еще 1—2 раза. Добавляют к остатку 5 мл концентрированной HF и 5 мл концентрированной H_3PO_4 и выпаривают до удаления HF. Если при этом на поверхности жидкой массы появляются капельки серы, то вновь добавляют 3—4 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до получения сиропообразного остатка, который смывают 25 мл воды в стакан и нагревают до растворения. К охлажденному раствору добавляют 75 мл концентрированной HCl и, не обращая внимания на возможное помутнение, переводят в делительную воронку вместимостью 200 мл, вводят туда же 20 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют два раза по 2 мин. Экстракт промывают три раза взбалтыванием 2%-ным раствором солянокислого гидроксиламина в 9 н. HCl (порциями по 10 мл). Реэкстрагируют Ge(IV) в два приема водой порциями по 6 мл, встряхивая каждый раз в течение 1 мин. Водный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 4 мл 6 н. HCl, воды до 20 мл и 1 мл 1%-ного раствора желатина. После перемешивания добавляют 1,5 мл раствора фенилфлуорона, перемешивают, доводят до метки и снова перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 530 нм по холостой пробе без фенилфлуорона. Градуировочный график строят по стандартному раствору Ge(IV) (5 мкг/мл), отбирая от 1 до 5 мл раствора.

Фенилфлуорон (0,03%-ный раствор)

При нагревании на водяной бане растворяют 0,03 г фенилфлуорона в смеси 85 мл этанола и 5 мл разбавленной (1 : 6) H_2SO_4. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят этанолом до метки. Раствор реактива имеет желтую окраску, комплексное соединение фенилфлуорона с Ge(IV) — розовую. Раствор устойчив не менее двух недель.

Определение в виде германомолибденовой поликислоты

Разложение образца в экстракцию Ge(IV) четыреххлористым углеродом проводят как и для определения фенилфлуороном (см. выше). После реэкстракции двумя порциями воды по 6 мл, встряхивая каждый раз в течение 2 мин, водные растворы собирают в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и 2,5 мл 4 н. раствора H_2SO_4. Разбавляют водой до метки и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 440 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами.

ЖЕЛЕЗО

Реактивы и условия определения

Батофенантролин (4,7-дифенил-1,10-фенантролин). Среда слабо кислая; $\varepsilon=18000$, $\lambda=533$ нм. Определяют 1—10 мкг Fe(II). Мешающие окислители восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Диметилглиоксим, натриевая соль. Среда слабокислая; $\varepsilon=10000$, $\lambda=529$ нм. Определяют 1—10 мкг Fe(II). Мешают: NO_2^- и ионы, дающие осадок от действия аммиака.

2,2′-Дипиридил. Величина pH 3÷9; $\varepsilon=9000$, $\lambda=522$ нм. Определяют 1—10 мкг Fe(II). Реакцию проводят в присутствии солянокислого гидроксиламина. Мешают: Ag(I), Bi(III), Co(II), Cu(II), Hg(II), Mo(VI), Sn(II), W(VI), Zr(IV), избыток оксалата.

Нитрозо-Р-соль. Величина pH 3÷7; $\varepsilon=23000$, $\lambda=720$ нм. Определяют 1—10 мкг Fe(II). Мешают: Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), CN^-, F^-, окислители.

Роданид. Среда от 0,05 до 1,0 М HCl (или HNO_3); $\varepsilon=6300$, $\lambda=480$ нм. Определяют 10—100 мкг Fe(III). Концентрация SCN^- в конечном растворе ~0,3 М. Мешают: Ag(I), Bi(III), Cu(II), Hg(I), Mo(VI), Ti(IV), U(VI), F^-, $P_2O_7^{4-}$, $C_2O_4^{2-}$.

Сульфосалициловая кислота. Среда NH_4OH (1 : 10); $\varepsilon=5600$, $\lambda=430$ нм. Определяют 1—10 мкг $Fe_{общ}$ и Fe(III). Мешают: Co(III), Cu(II), Ni(II), Mn(II) и окислители. Не мешают: Ca(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II), большинство анионов, включая PO_4^{3-}.

Тиогликолевая кислота. Среда NH_4OH (1 : 4); $\varepsilon=4000$, $\lambda=540$ нм. Определяют 1—10 мкг Fe(III), мешают: CN^-, NO_3^- и ионы, дающие осадок от действия аммиака. Не мешают до 100 мкг Cl^-, F^-, PO_4^{3-} ацетат, цитрат, оксалат, тартрат.

Тирон. Величина pH 3,5÷4,5; $\lambda=560$ нм (или pH 9÷10; $\lambda=480$ нм). Определяют 20—400 мкг (или 10—500 мкг) Fe(III). Мешают: Mo(VI), Os(VIII), Cu(II), U(VI) и Ti(IV), а также ClO_4^-.

о-Фенантролин. Величина pH 3,5; $\varepsilon=11100$, $\lambda=510$ нм. Реакцию проводят в присутствии солянокислого гидроксиламина. Определяют 1—10 мкг Fe(II). Мешают: Ag(I), Bi(III), Hg(II), Mo(VI), Ni(II), W(VI), CN^-, PO_4^{3-}. Не мешают до 25 мкг Al(III), As(V), Mn(II), Pb(II), Cl^-, ацетат, цитрат, NO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-, I^-, F^-.

Определение Fe(II и III) в растворах

Определение батофенантролином (4,7-дифенил-1,10-фенантролином)

В делительную воронку к 20,0 мл испытуемого слабокислого или нейтрального раствора добавляют 2 мл раствора солянокислого гидроксиламина (10 г растворены в 100 мл воды), 2 мл раствора ацетата натрия (10 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворены в 100 мл воды) и 4 мл раствора батофенантролина [0,33 г реактива растворены в 100 мл смеси этанола с водой (1 : 1)]. Через 1 мин встряхивают с 20 мл хлороформа в течение 1 мин. Экстракцию повторяют, оба экстракта объединяют в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют к экстракту 0,5 г безводного сульфата натрия. Доводят объем хлороформом до метки, перемешивают, дают отстояться и измеряют оптическую плотность при 533 нм в кювете 5 см по хлороформу.

Определение диметилглиоксимом, натриевой солью

Отбирают 20,0 мл исследуемого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 3 мл восстанавливающего раствора дитионата натрия $Na_2S_2O_6$ и 0,5 мл раствора диметилглиоксима (1 г натриевой соли диметилглиоксима растворен в 100 мл воды). Через 30 мин разбавляют раствор водой до метки и измеряют оптическую плотность при 522 нм в кювете 5 см по воде.

Восстанавливающий раствор

Растворяют 10 г дитионата натрия $Na_2S_2O_6$ в 100 мл смеси концентрированного аммиака с водой (1 : 1). Раствор годен для работы 2—3 ч.

Определение 2,2-дипиридилом

К 20,0 мл слабокислого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты (10 г растворены в 100 мл воды), 5 мл ацетатного буферного раствора и 1 мл раствора 2,2-дипиридила (2 г растворены в 100 мл 96%-ного этанола). Раствор разбавляют до метки, хорошо перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 520 нм в кювете 5 см по воде.

Ацетатный буферный раствор. Растворяют 16,5 г кристаллического ацетата натрия в воде, добавляют 11,5 мл уксусной кислоты (96%-ной) и разбавляют до 100 мл водой.

Определение нитрозо-Р-солью

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 20,0 мл нейтрального раствора, добавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты (10 г растворены в 100 мл воды), 5 мл ацетатного буферного раствора и 2 мл раствора нитрозо-Р-соли. Смесь разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 720 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Раствор нитрозо-Р-соли. Растворяют 0,5 г нитрозо-Р-соли в 30 мл ацетона и добавляют 70 мл воды.

Ацетатный буферный раствор. Растворяют 16,5 г ацетата натрия (трехводного) в воде, добавляют 11,5 мл уксусной кислоты (ледяной) и разбавляют до 100 мл водой.

4*

Определение сульфосалициловой кислотой

В мерную колбу вместимостью 20 мл к 10,0 мл нейтрального раствора добавляют 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты (10 г реактива растворены в 100 мл воды) и 2 мл концентрированного аммиака. Разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 420 нм в кювете 5 см по воде.

Определение тиогликолевой кислотой

К 10,0 мл нейтрального раствора в мерной колбе емкостью 20 мл добавляют 5 мл концентрированного аммиака и 1 мл 80%-ной тиогликолевой кислоты. После перемешивания оставляют на 30 мин, доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 540 нм в кювете 5 см по воде.

Примеры определений Fe(II и III)

Определение в карбонатах роданидом

Смачивают водой 0,2—1,0 г тонкорастертой и высушенной пробы в стакане и растворяют их в 15 мл концентрированной HCl. После окончания бурной реакции часовое стекло смывают и удаляют, а раствор выпаривают досуха и оставляют на песчаной бане еще 10 мин. После охлаждения добавляют 5 мл HCl (1 : 1), смывают стенки 20 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют HCl (1 : 1) до кислотности 0,5 н., добавляют 10 мл 0,2 н. раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и 10 мл 3 *М* раствора KSCN, разбавляют до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе, которая состоит из растворов реактивов. Градуировочный график строят по раствору от 0,1 до 1 мг.

Определение в марганцевых рудах роданидом

Растворяют 1 г измельченной и высушенной руды в стакане вместимостью 250 мл в 25 мл концентрированной HCl на песчаной бане; добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и осторожно выпаривают досуха. По охлаждении добавляют 10 мл концентрированной HCl, смывают стенки стакана 50 мл воды, растворяют соли и фильтруют раствор через фильтр синяя лента в мерную колбу вместимостью 250 мл. Нерастворимый остаток на фильтре промывают горячей HCl (1 : 9) и горячей водой, затем высушивают и озоляют фильтр; остаток смачивают H_2SO_4 (1 : 1), обрабатывают концентрированной HF и нагревают до паров SO_3. После прокаливания остаток сплавляют с $K_2S_2O_7$, растворяют плав в HCl (1 : 1) и объединяют раствор с главным фильтратом. Раствор доводят до метки и в аликвотной части (10—20 мл) определяют Fe(III), как описано выше.

Определение в огнеупорах и глиноземах сульфосалициловой кислотой

Растворяют 0,25 г пробы в платиновом тигле в 25 мл концентрированной HF и 25 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании на песчаной бане до паров SO_3. Остаток сплавляют с 3 г $K_2S_2O_7$, растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки 0,1 н. раствором H_2SO_4.

Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлорида аммония, 2 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 4 мл концентрированного аммиака. Перемешивают, разбавляют водой до метки, снова перемешивают через 10 мин. Измеряют оптическую плотность при 465 нм по холостой пробе, обработанной таким же образом, но содержащей вместо пробы (аликвота) 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4.

Определение Fe(III) и Ti(IV) в силикатах тироном

Растворяют 1 г тонкорастертой и высушенной пробы в платиновой чашке в 0,5 мл концентрированной $HClO_4$, 1 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 5 мл концентрированной HF при нагревании до 200 °C, пока кислоты выпарятся почти досуха. Раствор не нагревают до кипения во избежание разбрызгивания. После охлаждения добавляют 5 мл HCl (1 : 1) и наполняют чашку на 2/3 объема водой. Чашку накрывают часовым стеклом и нагревают на воздушной бане до слабого кипения. Если растворение закончилось, раствор после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10 мл буферного раствора (pH 4,7), добавляют 25 мл воды, 5 мл 4%-ного раствора тирона. К 25,0 мл пробы добавляют 3 капли 30%-ной H_2O_2 и отбирают 5,00 мл этого раствора в мерную колбу. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 565 нм по холостой пробе.

Для определения Ti(IV) к оставшимся 20,0 мл обработанного раствора пробы прибавляют 3 мг твердого тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ для разрушения Fe-комплекса с тироном. Хорошо перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм по холостой пробе. Содержание Fe(III) и Ti(IV) определяют по градуировочным графикам.

Буферный раствор

Величина pH 4,7. Смешивают равные объемы растворов: уксусной кислоты (1 : 16) и 13,61%-ного раствора ацетата натрия (трехводного). pH раствора устанавливают по pH-метру 4,7, добавляя раствор кислоты или ацетата.

Определение в стекольном песке батофенантролином (4,7-дифенил-1,10-фенантролином)

Растворяют 0,1 г тонкорастертой пробы в платиновой чашке в 5 мл концентрированной HF и 4 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до появления густых белых паров. По охлаждении разбавляют 4—5 мл воды и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до слабого запаха. Слабо подкисляют добавкой HCl (1 : 6), прибавляют 5 мл 15%-ного раствора ацетата аммония и 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления Fe(III). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2 мл раствора батофенантролина [0,35 г реактива растворены в 100 мл смеси этанола с водой (1 : 1)] и нагревают, пока все растворится. После охлаждения доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 520 нм по холостой пробе.

Определение в сурьме о-фенантролином

Растворяют 0,5—2,0 г пробы в 10—20 мл концентрированной HCl с добавкой 3—5 мл 30%-ной H_2O_2, добавляют 5 мл 40%-ного раствора винной кислоты и разбавляют водой до 50 мл. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100—250 мл, разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают 10,0—25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) и слабо подкисляют уксусной кислотой (1 : 1). Добавляют 2 мл 1%-ного раствора гидроксиламина,

10 мл буферного раствора, перемешивают и добавляют 10 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность через 30 мин при 490 нм в кювете 1 или 5 см. Величина pH раствора должна быть 2—9. Градуировочный график строят от 0,05 до 1 мг Fe(III).

Буферный раствор

Растворяют 272 г ацетата натрия (трехводного) в 500 мл воды, добавляют 240 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Определение в бериллии о-фенантролином

Растворяют 0,1—1,0 г пробы в 10—15 мл HCl (1 : 1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и определяют Fe(II) о-фенантролином, как в сурьме (см. выше).

Определение в олове о-фенантролином

Растворяют 1 г пробы в небольшом закрытом стакане в 8 мл концентрированной HBr с добавкой 2 мл брома. По окончании реакции обмывают стакан и часовое стекло бромистоводородной кислотой и выпаривают раствор досуха при температуре ≤300 °C. После охлаждения добавляют 5—8 мл концентрированной HBr и снова выпаривают досуха. Выпаривание с концентрированной HBr повторяют (для полноты отгона $SnBr_4$). К сухому остатку добавляют 5 мл HNO_3 (1 : 1), кипятят, нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 4) и затем снова подкисляют уксусной кислотой (1 : 4). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и определяют Fe(II) о-фенантролином, как в сурьме (см. выше).

Если проба содержит медь, после добавления уксусной кислоты (1 : 4) в стакан помещают 1 г свинца (не менее 99,9 % Pb). Если выделилась медь, раствор отфильтровывают через небольшой фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл и далее ведут определение Fe(II), как в сурьме (см. выше).

Для определения железа в олове высокой чистоты (99,999 % Sn) берут 10 г пробы, растворяют в 20 мл концентрированной HCl и выпаривают с 25 мл концентрированной HBr и 15 мл брома описанным выше образом.

Определение в алюминии роданидом

Растворяют 1 г пробы в высоком стакане вместимостью 250 мл в 20—30 мл HCl (1 : 1) с добавкой нескольких капель 3%-ной H_2O_2. Избыток H_2O_2 удаляют кипячением, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют воды до 50 мл и растворы один за другим, хорошо перемешивая: 10 мл 5 н. раствора HCl, 10 мл 0,2%-ного раствора персульфата аммония и 10 мл 3 М раствора KSCN. Измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете 1 или 5 см.

При определении железа в алюминии и его сплавах рекомендуют градуировочный график строить по образцу алюминия (с минимальным содержанием Al 99,99 %).

Методика рекомендована для определения железа в чистом алюминии, в Al—Mg-сплавах и проводниковых материалах.

Определение в дуралюмине роданидом

Растворяют 2 г пробы в высоком стакане вместимостью 400 мл в 40 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 100 мл горячей воды. После полного растворения сульфатов добавляют воды до 150—200 мл и по 8—10 мл HNO_3 (1 : 1) на каждые 100 мл раствора и проводят электролиз для удаления меди при напряжении 2,5 В, силе тока 1,5—2 А, размешивая в течение 30—40 мин (до обесцвечивания раствора). Смывают часовое стекло и стенки стакана 20 мл воды и продолжают электролиз еще 10 мин. Если при этом на свежепогруженной части электрода не осаждается медь, электроды смывают, электролиз прекращают, а раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, объем в колбе доводят до метки водой.

Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 0,2 М раствора персульфата аммония и 10 мл 3 М раствора KSCN, доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете 1 или 5 см по холостой пробе с реактивами.

Если в сплаве отсутствует медь, то операцию электролиза опускают. Раствор из стакана переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и после разбавления и добавки HNO_3 (1 : 1) ведут анализ так, как описано выше.

Если сплав содержит большие количества металлического кремния, он образует после растворения пробы осадок вместе с SiO_2. Осадок отфильтровывают через два фильтра белая лента, промывают горячей водой, подкисленной разбавленной (1 : 200) H_2SO_4. Фильтрат сохраняют, фильтр озоляют в платиновом тигле и прокаливают при 600—800 °C. Остаток обрабатывают 1 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 5 мл концентрированной HF, затем добавляют по каплям концентрированную HNO_3. Выпаривают до паров SO_3; после охлаждения растворяют в нескольких миллилитрах воды и присоединяют к основному фильтрату. Далее ведут анализ так, как описано выше.

Определение в алюминии сульфосалициловой кислотой

В стакане вместимостью 250 мл растворяют 0,5 г пробы в 20 мл HCl (1 : 1), добавляют немного сухого хлората калия $KClO_3$ и выпаривают раствор почти досуха. После охлаждения разбавляют водой до 20—25 мл, устанавливают pH 3,5÷4,5 добавкой по каплям HCl (1 : 1) или аммиака (1 : 1) по бумажке конго, опущенной в раствор. Добавляют к раствору 10 капель 3%-ной H_2O_2 и 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Раствор переводят в мерную колбу и доводят до 250 мл, перемешивают и отфильтровывают через фильтр белая лента часть раствора; отбросив первую порцию фильтрата, измеряют его оптическую плотность при 520 нм через 10 мин после добавки реактивов.

Определение в алюминии и сплавах Al—Mg о-фенантролином

Растворяют 0,5 г пробы в никелевом тигле в 15 мл 20%-ного раствора NaOH. Вначале тигель охлаждают водой, под конец реакции его нагревают на сетке (над горелкой). Раствор переводят в стакан вместимостью 250 мл, в котором находится 25 HCl (1 : 1). Кипятят, добавляют несколько капель 3 %-ного раствора H_2O_2 до полного растворения остатка, кипятят до разрушения избытка H_2O_2. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 10,0—25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до образования мути, которую растворяют добавлением по каплям уксусной кислоты (1 : 1). Добавляют 2 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл буферного раствора и 10 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, разбавляют до метки и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете 1 или 5 см по холостой пробе.

Буферный раствор

Растворяют 272 г ацетата натрия (трехводного) в 500 мл воды, добавляют 240 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют раствор до 1 л водой.

Определение в магнии о-фенантролином

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 20 мл HCl (1 : 1). Если в растворе остался незначительный нерастворимый остаток, его отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают холодной водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют по бумажке конго-рот сначала аммиаком (1 : 2), а затем аммиаком (1 : 4) или HCl (1 : 4), добавляют 2 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и 10 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 490 нм через 30 мин в кювете 1 или 5 см по холостой пробе с реактивами.

Если проба содержит >1 % Zn, то добавляют 20 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина.

Определение в кадмии роданидом

Растворяют 3 г кадмия в 15 мл HNO_3 (1 : 1). Отгоняют кипячением оксиды азота, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой примерно до 50 мл, добавляют 10 мл 5 н. раствора HCl, 10 мл 0,2%-ного раствора персульфата аммония и 10 мл 3 М раствора KSCN. После добавления каждого реактива перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете 1 или 5 см по холостой пробе с реактивами.

Определение в кобальте измерением в УФ-области

Растворяют 1—2 г пробы в 20—40 мл концентрированной HNO_3, добавляют 6—8 мл 70%-ной $HClO_4$ и нагревают до белых паров. После охлаждения разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 250 нм в кварцевой кювете 1 см. Градуировочный график строят в области концентраций от 0,002 до 0,01 % и от 0,02 до 0,1 %. При этом в раствор вводят столько Co(II), сколько его будет в анализируемых пробах.

Максимум абсорбции находится при 240 нм, но измерения ведут при 250 нм, так как при этом Co(II) оказывает наименьшее влияние.

Определение в кремнии о-фенантролином или роданидом

К 1—2 г пробы кремния в платиновой чашке прибавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и необходимое количество концентрированной HF. Кислоты добавляют попеременно небольшими порциями. После растворения выпаривают досуха, к сухому остатку добавляют 10 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Смачивают остаток 5 мл концентрированной HCl и растворяют его в 50 мл горячей воды. Если выпал небольшой осадок SiO_2, его отфильтровывают через фильтр белая лента в мерную колбу вместимостью 250 мл и промывают фильтр горячей водой. По охлаждении фильтрат разбавляют до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора в мерную колбу и определяют Fe(II) с о-фенантролином, как в сурьме, или роданидом, как в алюминии.

Определение в свинце роданидом

Растворяют 0,5—1,0 г пробы в 10—15 мл HNO_3 (1 : 4). После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликватную часть в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 3 мл 20%-ного раствора роданида аммония и 3 мл 5%-ного раствора антипирина. Экстрагируют антипирин-роданид-Fe-комплекс 5 мл уксусно-этилового эфира и измеряют оптическую плотность экстракта при 470 нм в кювете 1 см.

Градуировочный график строят в области от 0,01 до 0,1 мкг, применяя раствор 0,01 мкг Fe/мл.

При содержании Fe менее 0,005 % при растворении добавляют H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до паров и отделяют осадок $PbSO_4$ декантацией и фильтрованием.

Определение в цирконии в виде хлорокомплекса

К 1 г циркония в платиновой чашке прибавляют 3 мл воды и малыми порциями 25 мл HF (1 : 1) до полного растворения. Добавляют 4 мл концентрированной HCl и 1,2 г борной кислоты, растворенных в воде, затем выпаривают почти досуха. Добавляют 75 мл HCl (1 : 1), нагревают до полного растворения солей, переводят раствор в стакан вместимостью 150 мл и споласкивают чашку HCl (1 : 1). К раствору добавляют 2 капли 30%-ной H_2O_2 и выпаривают до половины объема. По охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют раствор до метки разбавленной HCl (1 : 1). Измеряют оптическую плотность при 360 нм в кварцевой кювете. Градуировочный график строят по стандартному раствору, содержащему 0,1 мг Fe/мл и 3,53 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 1 л.

Определение в титане о-фенантролином

К 1 г пробы в стакан вместимостью 250 мл приливают 10 мл воды и 20 мл концентрированной HCl. Нагревают до полного растворения, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки водой. Аликвотную часть от 5,0 до 25,0 мл отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют до 25 мл 4%-ного раствора HCl (если требуется). Нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до появления мути, затем делают раствор слабокислым добавлением уксусной кислоты (1 : 1). Добавляют 2 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл буферного раствора, перемешивают и добавляют 10 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, доводят объем водой до метки и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 490 нм в кювете 1 или 5 см по холостой пробе.

Буферный раствор

Растворяют 272 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 500 мл воды, добавляют 240 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой.

Определение в электролитной меди роданидом

Растворяют 5 г пробы в 15 мл HCl (7 : 3) с добавкой 5 мл 30%-ной H_2O_2 при нагревании до 70—80 °C. Если навеска растворилась не полностью, раствор декантируют в мерную колбу вместимостью 50 мл, к нерастворимому остатку добавляют 10 мл HCl (2 : 1) и 5 мл 30%-ной H_2O_2 и продолжают нагревание. Прозрачный раствор переводят в ту же мерную колбу и доводят объем после охлаждения до метки.

Для цементации меди в коническую колбу вместимостью 100 мл помещают 4 г кристаллического (без Fe) кадмия, добавляют к нему

100 мл горячей HCl (7 : 3). Кислоту сливают через короткое время и смывают кадмий небольшим количеством воды. Затем приливают к кадмию 10,0 мл анализируемого раствора меди, 10 мл HCl (7 : 3) и 10 мл воды и нагревают до кипения, изредка перемешивая. Зеленый раствор становится бесцветным, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и промывают два раза по 10 мл воды. После охлаждения раствор разбавляют до ~50 мл, добавляют 2 капли 30%-ной H_2O_2 и 25 мл 1 М раствора KSCN, доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете 5 см по холостой пробе.

Определение в электролитной меди о-фенантролином

Растворяют 0,5 г пробы в малом количестве концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Растворяют остаток в малом количестве воды с добавкой HCl, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, в которой находится 10—13 мл 20%-ного раствора тиогликолята аммония с pH 9 и 2 мл 0,1 М раствора о-фенантролина. Выпадающий вначале бурый осадок растворяется в избытке тиогликолята аммония [комплексование Cu(II)]. Добавляют 5 мл концентрированного аммиака до pH 9,5÷10,0 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 5 см по холостой пробе.

Для приготовления холостой пробы выпаривают такое же количество концентрированной HNO_3 досуха. Остаток растворяют в дважды дистиллированной воде, добавляют 2 мл 0,1 М раствора о-фенантролина и одну каплю 20%-ного раствора тиогликолята аммония, устанавливают pH 9 и разбавляют до 50 мл.

Для проведения анализа применяют дважды дистиллированную воду. Определяют до 0,001 % Fe. Для определения <0,001 % Fe берут навеску 1—2 г пробы и ведут обработку таким же образом, включая разбавление раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл до метки. Затем отбирают возможно бóльшую аликвотную часть в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 1 г сухого иодида калия и дважды проводят экстракцию по 10 мл хлороформа, собирая экстракт в мерную колбу вместимостью 250 мл. Раствор доводят до метки и измеряют оптическую плотность, как описано выше.

Определение в никеле о-фенантролином

Никелевую стружку предварительно обрабатывают в течение 3 мин 100 мл HCl (1 : 2) при взбалтывании; кислоту сливают, стружку промывают водой и высушивают при 110 °С в сушильном шкафу.

Растворяют 5 г стружки никеля в стакане вместимостью 400 мл в 40—60 мл HNO_3 (1 : 1), разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл 2%-ного раствора алюмокалиевых квасцов (коллектор) и 5 г хлорида аммония. Разбавляют водой до ~150 мл, нагревают до 70 °С и добавляют концентрированный аммиак, пока образующийся осадок гидроксида никеля растворится с образованием аммиаката никеля, а раствор станет голубым. Недолго кипятят раствор, дают ему стоять в теплом месте 1 ч и фильтруют через фильтр белая лента. Промывают осадок гидроксидов алюминия и железа горячей водой, содержащей несколько капель концентрированного аммиака. Осадок с фильтрата смывают горячей HCl (1 : 2) в стакан, где проводилось осаждение, и промывают горячей водой. Повторяют осаждение аммиаком и снова отфильтровывают. Затем растворяют осадок в горячей HCl (1 : 2) с добавлением 5 мл 5%-ного раствора H_2O_2. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, фильтр промывают горячей водой и разрушают избыток H_2O_2 непродолжительным нагреванием на водяной бане. После охлаждения разбавляют раствор до метки и перемешивают.

Отбирают 10,0—25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) и снова подкисляют уксусной кислотой (1 : 1). Добавляют 2 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл буферного раствора, перемешивают, добавляют 10 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, доводят до метки и измеряют оптическую плотность через 30 мин при 490 нм по холостой пробе.

Буферный раствор

Растворяют 272 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 500 мл воды, добавляют 240 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Определение в висмуте по образованию Fe(III)-хлоро-комплекса

Растворяют 10 г пробы в 35—40 мл концентрированной HNO_3, раствор кипятят, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Отбирают 10,0 мл в небольшой стакан и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5—10 мл 6 М раствора HCl, раствор кипятят и после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл. После разбавления 6 М раствором HCl до метки измеряют оптическую плотность при 390 нм по холостой пробе.

Мешает HNO_3, которая должна быть удалена. Мешают также Sn > 0,50 мг, Pb > 2 мг, Ni > 0,05 мг, Zn > 0,25 мг, Bi при концентрации 1 г на 25 мл раствора.

Определение в галлии о-фенантролином

Растворяют 0,5—0,8 г пробы в 5—10 мл концентрированной HNO_3, выпаривают почти досуха и снова выпаривают два раза, добавляя по 1 мл концентрированной HCl. Остаток растворяют в 5 мл 6,5 М раствора HCl.

В делительную воронку вместимостью 100 мл вливают 40 мл диэтилового эфира, 10 мл воды и 1 мл 6%-ного раствора сернистой кислоты. Встряхивают 1 мин и после расслаивания отделяют водную фазу. В стакан к раствору пробы добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора гипофосфита натрия, 0,5 мл 6%-ного раствора сернистой кислоты и перемешивают. Через 30 с переводят раствор с 5 мл 6,5 М раствора HCl в делительную воронку к обработанному сернистой кислотой эфиру и экстрагируют Ga(IV) в течение 30 с. После разделения фаз спускают водную фазу в стакан и выпаривают на водяной бане почти досуха. После охлаждения добавляют 1 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 2 мл 0,25%-ного раствора о-фенантролина, 1 мл 25%-ного раствора лимоннокислого натрия, 1 мл 10%-ного раствора ЭДТА и перемешивают. Устанавливают pH 3—4 аммиаком (1 : 1), переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и разбавляют до метки водой. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 510 нм по воде. Градуировочный график строят для области от 1 до 15 мкг Fe.

Определение в цинке или кадмии о-фенантролином

Растворяют 1,5 г цинка или 2,5 г кадмия в малом количестве концентрированной HCl. Раствор выпаривают досуха, и остаток растворяют в небольшом количестве бидистиллята; добавляют 25 мл 1 М раствора ЭДТА с pH 8 [для маскирования Zn(II) или Cd(II)], 5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и устанавливают pH раствора 7,5 добавкой аммиака (1 : 1). После добавки 2 мл 0,1 М раствора о-фенантролина раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки. При определении в цинке через 10 мин измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 4—5 см. При определении в кадмии измерения ведут через 25 мин.

Необходимо выдерживать последовательность операций во избе-

жание гидролиза железа. Можно определить 5 мкг Fe(II) в 50 мл раствора в присутствии 1,3 г Zn(II) или 2,24 г Cd(II).

Воду применяют дважды перегнанную. Для построения градуировочного графика отбирают в мерную колбу вместимостью 50 мл от 1,0 до 10,0 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора $FeCl_3$, добавляют по 5 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 2 мл 0,1 М раствора о-фенантролина, 5 мл буферного раствора с pH 3 и разбавляют водой до метки.

Буферный раствор pH 3

К 500 мл 2 М раствора монохлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$ добавляют аммиак (1 : 1) до установления pH 3 (контроль pH-метром). Раствор разбавляют до 1 л.

Определение в вольфраме и его сплавах о-фенантролином

Растворяют 2 г вольфрама в платиновой чашке при нагревании в 5 мл концентрированной HF и 4 мл концентрированной HNO_3. При испарении кислот добавляют еще порции HF и HNO_3. После растворения объем должен быть ~7 мл. Добавляют 30 мл воды и переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, в которой находится 50 мл 20%-ного раствора тартрата аммония, добавляют 90 мл 4,5%-ного раствора тетраборнокислого натрия и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают 50,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и 5 мл 0,2%-ного раствора о-фенантролина, разбавляют водой до 90 мл, нагревают на водяной бане при 60—70 °С 30 мин. По охлаждении разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 510 нм по холостой пробе.

Для определения в сплавах W—Fe, W—Ni, W—Cu и W—Co растворяют 1 г пробы, как описано выше, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают аликвотную часть (0,15—0,30 мкг Fe) в мерную колбу вместимостью 50 мл и проводят далее определение, как в металлическом вольфраме.

Определению не мешают <0,8 мкг Ni, <1,6 мкг Cu, 0,8 мкг Co. При бо́льших количествах этих элементов получают заниженные значения железа.

Определение в ниобиевых сплавах сульфосалициловой кислотой

Растворяют 0,1 г сплава при нагревании в платиновой чашке в 7—10 мл концентрированной HF с добавкой по каплям концентрированной HNO_3. По охлаждении добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения раствор переводят с 4%-ным раствором оксалата аммония в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки этим же раствором.

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл воды, 20 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 15 мл концентрированного аммиака. Доводят объем до метки и измеряют оптическую плотность при 430 нм в кювете 5 см по холостой пробе с растворами реактивов.

Определяют 0,05—5 % железа с ошибкой ±0,005—0,05 %. Градуировочный график строят по стандартному раствору, содержащему 0,1 мг/мл Fe, отбирая его для обработки в количестве от 0,5 до 2,0 мл.

Определение в ниобиевых сплавах 2,2-дипиридилом

Растворяют 0,1—0,5 г сплава при нагревании в платиновой чашке в 10—15 мл концентрированной HF, добавляя по каплям концентрированную HNO_3 до полного растворения сплава. По охлаждении добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3. Остаток после охлаждения переводят с небольшим количеством воды в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор охлаждают и разбавляют водой до метки. Осадку в колбе (ниобиевой кислоте, образовавшейся в результате гидролиза) дают отстояться в течение 1,5—2 ч.

В небольшую сухую коническую колбу фильтруют отстоявшийся раствор через 2 сухих складчатых фильтра синяя лента. Отбирают 5,0—50,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и устанавливают pH 5,5 по универсальной индикаторной бумажке добавлением 50%-ного раствора ацетата натрия или HCl (1 : 1). Прибавляют 3 мл 0,25%-ного раствора 2,2′-дипиридила (0,25 г реактива растворяют в 10 мл этанола и разбавляют водой до 100 мл) и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 520 нм в кювете 2 или 5 см по холостой пробе.

Определяют до 0,005 % с ошибкой ±0,002—0,05 %. Строят два градуировочных графика: от 0,005 до 0,15 % Fe и от 0,1 до 1 % Fe.

Определение в ниобии о-фенантролином

Растворяют 0,1 г металла в 1—1,5 мл концентрированной HF с добавлением 10 капель концентрированной HNO_3 в платиновой чашке. Растворение ведут сначала на холоду, затем при нагревании на водяной бане. Азотную кислоту добавляют постепенно по каплям. После растворения приливают 10—15 мл воды и 10 мл 5 %-ного раствора борной кислоты. На появление мути внимания не обращают. Из чашки раствор переводят в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 15 %-ного раствора виннокислого аммония и слабо нагревают до получения прозрачного раствора. Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и оставляют на 10 мин. Прибавляют по каплям 25 %-ный раствор ацетата натрия до перехода окраски конго-рот в синюю и затем еще 2 мл для приведения pH раствора к 5. Добавляют 10 мл 0,2 %-ного раствора о-фенантролина, разбавляют водой до 45 мл и оставляют на 30 мин. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 500 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами. Определяют от 0,0005 до 0,01 %.

Определение в продуктах титанового и магниевого производства. Дифференциальный метод

Навеску возгона или пыли 0,5 г растворяют в 30 мл HCl (1:1) при нагревании. Раствор фильтруют через фильтр с бумажной массой и промывают водой. Фильтр с осадком сушат, озоляют в платиновой чашке, прокаливают и сплавляют с 3 г Na_2CO_3 и 1,5 г буры. Плав растворяют в 30 мл HCl (1:1), раствор объединяют с основным фильтратом в мерной колбе вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 5,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 5 %-ного раствора тартрата натрия, 10 мл 0,2 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл 25 %-ного раствора ацетата натрия, 10 мл 0,2 %-ного раствора о-фенантролина и разбавляют до метки. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 516 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1 мг Fe в 100 мл.

Методом дифференциальной спектрофотометрии определяют 10—30 % железа с относительной ошибкой ±0,4 %.

ЗОЛОТО

Реактивы и условия определения

Бромистоводородная кислота.

Величина pH 1 или 2; ε=4800, λ=380, 390 или 420 нм. Экстрагируют изопропиловым эфиром $[AuBr_4]^{3-}$ или $[AuBr_6]^{3-}$. Мешают: Cr(III), Fe(III), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III).

Диантипирилпропилметан. 6 M раствор HCl; λ=395 нм. Экстрагируют дихлорэтаном совместно с Se, отделяя от Te. Водной реэкстракцией отделяют от Se. В органической фазе определяют Au, в водной—Te.

п-Диметиламинобензилиденроданин. Среда 0,12 н. HCl; λ=500 нм. Определяют 1—10 мкг Au. Мешают: Ag(I), Cu(II), Pd(II), Hg(II), Fe(III), Pt(IV).

Пиоктанин. Величина pH 1; ε=63000, λ=600 нм. Экстрагируют трихлорэтиленом. Определяют 1—10 мкг Au.

Родамин В. Среда 0,5—1 н. HCl; ε=61000, λ=565 или 545 нм. Экстрагируют диизопропиловым эфиром. Определяют 1—10 мкг Au. Мешают: Sb(III), Tl(III), W(VI), V(V), Fe(III), Pt(VI), Sn(II).

О-толидин (3,3-диметилбензидин). Среда 0,5—1 н. H_2SO_4; ε==87000, λ=437 нм. Определяют 1—10 мкг Au. Мешают: свободные галогены: NO_2^- Pd(II), OsO_4, Ru(IV) и V(V). Не мешают до 0,5 мкг Ag(I), Cu(II), Ni(II), Zn(II); Fe(III) маскируют добавлением H_3PO_4.

Определение Au(III) в растворах

Определение пиоктанином

В делительную воронку к 40,0 мл нейтрального раствора добавляют 5 мл 1 н. раствора HCl, 5 мл раствора пиоктанина (40 мг растворены в 100 мл воды). pH раствора должен быть 1. Добавляют 20,0 мл трихлорэтилена и сильно встряхивают в течение 2 мин. Отделяют органическую фазу в сухую колбу с 1 г безводного сульфата натрия, через 20 мин измеряют оптическую плотность при 600 нм в кювете 1 см по трихлорэтилену.

Определение родамином В

В делительную воронку к 20,0 мл нейтрального раствора добавляют 5,0 мл 5 н. раствора HCl, 10 мл раствора хлорида аммония (30 г в 100 мл) и 5 мл раствора родамина В (40 мг родамина В растворены в 100 мл воды). Смесь перемешивают, добавляют 10,0 мл диизопропилового эфира и встряхивают в течение 30 с. После разделения слоев органическую фазу фильтруют и измеряют оптическую плотность при 565 нм в кювете 1 см по диизопропиловому эфиру.

Определение о-толидином

В мерную колбу вместимостью 50 мл вводят 20,0 мл нейтрального анализируемого раствора, добавляют 25 мл 0,1 %-ного раствора о-толидина в 2 н. H_2SO_4 и разбавляют водой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность при 437 нм в кювете 5 см по воде.

Раствор о-толидина

Нагревают 1 г о-толидина со 100 мл 2 н. раствора H_2SO_4 до начала кипения. После охлаждения раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат разбавляют до 1 л. 2 н. раствором H_2SO_4.

Примеры определений Au(III)

Определение в рудах и концентратах бромистоводородной кислотой

Растворяют 10—25 г тонко растертой пробы в 50—120 мл концентрированной H_2SO_4 в конической колбе емкостью 300 мл, закрытой воронкой с укороченной трубкой, при нагревании на песчаной бане вначале слабо, затем сильно. Если смесь значительно загустела, добавляют еще 10—30 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятят, изредка взбалтывая, до тех пор, пока смесь просветлеет и на стенках колбы появятся прозрачные капли (3—4 ч). Охлажденный раствор осторожно вливают в 300—600 мл холодной воды. Колбу смывают водой, стакан накрывают и нагревают в течение 10—15 мин, пока все сульфаты растворятся. Раствор фильтруют через фильтр синяя лента и промывают горячей водой; фильтрат выбрасывают. Фильтр с осадком сушат в фарфоровом тигле и озоляют при возможно низкой температуре. После охлаждения его измельчают стеклянной палочкой, переводят в стакан вместимостью 50—100 мл и нагревают на водяной бане с 10 мл царской водки, добавляя 3 капли 20 %-ного раствора NaCl (прокаленного при 600 °С). Раствор выпаривают досуха, остаток смачивают 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл HCl (1:1) при нагревании, раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 в стакан вместимостью 100 мл, промывают HCl (1:3) и выпаривают досуха.

Остаток растворяют в 10 мл HCl (1:1) при нагревании и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 5 г бромида калия (прокаленного при 600 °С) и 15 мл свежеперегнанного диэтилового эфира. Встряхивают 1 мин, после расслоения отделяют органическую фазу в маленький стакан, а водную фазу в другую делительную воронку. Водный раствор в течение 1 мин экстрагируют еще 5 мл эфира, которым предварительно споласкивают первую делительную воронку. Второй экстракт присоединяют к первому и повторяют экстракцию. К объединенному экстракту добавляют 3 капли 20 %-ного раствора NaCl, накрывают стакан большим стаканом и оставляют его в вытяжном шкафу без подогрева на ночь для испарения эфира. Испарение ускоряется током воздуха. Под конец остаток высушивают на водяной бане, растворяют в 3—4 мл царской водки, выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 1 мл HCl (1:1) и снова выпаривают досуха. Растворяют остаток в 5 мл 1 н. HCl, переводят с помощью воды в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл H_3PO_4 (1:3) и 1 мл бромистоводородной кислоты, перегнанной над сульфатом гидразина, с постоянной температурой кипения, разбавляют до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 390 или 420 нм по холостой пробе с реактивами.

Если в конечном растворе >500 мкг Au, для определения применяют его аликвотную часть. При незначительном содержании Au конечный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл.

Если в пробе содержится много SiO_2, навеску (10—25 г) в большой платиновой чашке нагревают на песчаной бане с 50 мл H_2SO_4 (1:1) и 50 мл концентрированной плавиковой кислоты HF до паров

SO_3. По охлаждении осторожно добавляют 10 мл воды, 30 мл концентрированой HF и снова выпаривают до паров SO_3. По охлаждении добавляют 35 мл концентриованной H_2SO_4 и закрытую чашку кипятят 1—2 ч. После охлаждения анализ проводят так, как описано выше.

Если проба содержит Sb, разложение ведут так, как описано выше, но раствор пробы в H_2SO_4 выливают не в воду, а в HCl (1:4), в которой было растворено небольшое количество (на кончике шпателя) твердого сульфата железа (II). Фильтр промывают также HCl (1 : 4) с $FeSO_4$. Диэтиловый эфир стабилизируют добавкой 0,002 % дифениламина.

Определение в силикатных горных породах родамином B

Нагревают 1 г тонко растертой пробы в платиновой чашке с 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл концентрированной HF до появления густых белых паров. По охлаждении остаток переводят в стакан вместимостью 50 мл малым количеством воды и снова выпаривают до паров SO_3. К охлажденному остатку добавляют 6 мл концентрированной HCl и 2 мл концентрированной HNO_3, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане. По окончании реакции стекло смывают и убирают, а раствор выпаривают до малого объема; добавляют 1 мл 6 н. HCl и снова выпаривают до объема, равного нескольким миллилитрам. Добавляют 25 мл 6 н. HCl и нагревают при взбалтывании на водяной бане 20—30 мин. Добавляют 20 мл воды, перемешивают и фильтруют в стакан вместимостью 200 мл. Промывают 3 н. HCl, причем общий объем должен быть ⩽80 мл.

Если проба содержит <10 мкг Au, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки и отбирают аликвотную часть, содержащую 10 мкг Au.

Добавляют 1 мл раствора Te (IV) (коллектор), закрывают стакан и нагревают раствор до кипения, добавляют 15 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты, 10 мл 15 %-ного раствора гидразин-хлорида и еще 20 мл сернистой кислоты (восстаиовление до Au). Кипятят 5—15 мин до коагуляции осадка. Через 1 ч фильтруют через маленький стеклянный (или фарфоровый) фильтрующий тигель № 4. Стакан с осадком и фильтрующий тигель промывают 5 раз порциями 2 н. раствора HCl. Добавляют в стакан 1 мл царской водки, нагревают, и раствор сливают в фильтрующий тигель, собирая фильтрат в колбу с отсасыванием. Раствор переводят в стакан вместимостью 25 или 50 мл. Ополаскивают стакан и фильтр 1 мл царской водки, затем промывают 4 раза малыми порциями воды. Раствор выпаривают на водяной бане почти досуха, смачивают остаток с помощью стеклянной палочки 1 каплей горячей царской водки, добавляют через 1—2 мин 2,5 мл 6 н. HCl и переводят раствор в делительную воронку, в которой находится 1,0 мл воды. Стакан смывают в воронку с помощью 5,0 мл 30 %-ного раствора NH_4Cl и 10,5 мл воды. Перемешивают, добавляют 1 мл 0,2 %-ного раствора родамина B и снова перемешивают. Добавляют 10,0 мл бензола и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз органический слой осветляют на центрифуге в течение 5 мин при 2000 об/мин. Переводят его в кювету 1 см, измеряют оптическую плотность при 565 нм по бензолу.

Раствор теллура

Растворяют 100 мг металлического теллура в 1—2 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха; добавляют 1 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл концентрированной HCl и разбавляют водой до 1 л.

Определение в меди р-диметиламинобензилиденроданином

Растворяют 1—5 г пробы в конической колбе в 3 мл 8 M раствора HNO_3 и 3 мл концентрированной HCl (на каждый грамм пробы) при нагревании. Разбавляют водой (15 мл на 1 г меди). Если в растворе образовался осадок AgCl, его отфильтровывают и промывают небольшим объемом 0,1 M раствора HCl. К фильтрату и промывным водам в конической колбе вместимостью 500 мл прибавляют 0,2 г ионообменной смолы в Cl-форме (амберлит IRA-400 или вофатит L 150) и перемешивают магнитной мешалкой ~40 мин. Затем фильтруют и промывают несколькими миллилитрами 0,1 M HCl до удаления Cu(II).

Смолу, содержащую Au(III), завернув в фильтр, помещают в корундовый тигель, сушат и озоляют при возможно низкой температуре. По охлаждении остаток в тигле смачивают малым количеством воды, накрывают часовым стеклом и нагревают в течение нескольких минут. Раствор фильтруют, стенки тигля тщательно протирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Тигель смывают малым количеством воды, добавляют 1 мл царской водки, нагревают, фильтруют и еще раз повторяют такую обработку. Для определения используют весь фильтрат (до 6 мкг Au) или переводят его в мерную колбу вместимостью 50 мл и отбирают аликвотную часть, содержащую ⩽6 мкг Au(III).

Раствор (или аликвот) переводят в стакан вместимостью 50 мл, выпаривают на водяной бане досуха, растворяют остаток в 1—5 каплях царской водки и 0,5 мл воды и выпаривают на водяной бане при 70 °C досуха. Остаток смачивают 1 каплей концентрированной HCl и снова выпаривают на водяной бане при 70 °C досуха. Добавляют 2,5 мл 0,12 M раствора HCl и 5 мл 4 %-ного раствора NaCl, нагревают несколько минут на водяной бане, по охлаждении добавляют по каплям 0,5 мл 0,003 %-ного раствора р-диметиламинобензилиденроданина в этаноле, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 10 мл, доводят до метки, перемешивают и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при 562 нм в кювете 1 см по воде.

Если содержание Au<0,01 мкг, применяют отделение Au(III) в ионообменной колонке (трубке диаметром 4 мм и длиной 30 мм). Смолу обрабатывают сначала 2 н. HCl, затем 2 н. NH_4OH и, наконец, переводят в Cl^--форму 2 н. раствором HCl.

Определение в меди совместно с теллуром диантипирилпропилметаном

Из солянокислого раствора экстрагируют дихлорэтаном Au(III) и Te (IV) — комплексы с диантипирилпропилметаном для отделения от Se(IV). Реэкстракцией водой отделяют Au(III) от Te(IV). В органической фазе определяют Au(III) в виде комплекса $[AuBr_4]^{3-}$ с диантипирилпропилметаном; в водной фазе определяют Te (IV) таким же образом.

Растворяют 5 г пробы в 20 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании. По охлаждении осторожно добавляют 300 мл воды, нагревают до растворения сульфатов, добавляют 30 мл концентрированной HCl и 10 мл 10 %-ного раствора $SnCl_2$. Нагревают раствор до кипения, добавляют фильтробумажной массы и оставляют на 2—3 ч. Фильтруют через фильтр белая лента и промывают 4 %-ным раствором HCl. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 20 мл концентрированной HCl и 6 капель концентрированной HNO_3 и растворяют осадок при слабом нагревании. Снова добавляют концентрированный HCl и выпаривают почти досуха. Остаток переводят с HCl (1:1) в мерную колбу вместимостью 50 мл и этой

же кислотой разбавляют до метки. После отстаивания осадка отбирают аликвотную часть (5,0—20,0 мл) прозрачного раствора в делительную воронку, добавляют до 25 мл HCl (1:1), 2 мл 1 %-ного раствора диантипирилпропилметана в уксусной кислоте (1:1), 10 мл дихлорэтана и встряхивают 1 мин.

После разделения органическую фазу переводят в другую делительную воронку, водную фазу выбрасывают. Экстракт промывают 2 раза порциями по 10 мл HCl (1:1). Добавляют 10 мл воды и встряхивают 1 мин. После разделения и просветления слой дихлорэтана, содержащий Au, переводят в другую делительную воронку, а водную фазу переводят в делительную воронку для определения Te.

К дихлорэтановому экстракту в делительную воронку вливают 10—15 мл насыщенного раствора бромида калия и 0,5 мл 1 %-ного раствора диантипирилпропилметана в уксусной кислоте (1:1), встряхивают 1—2 мин и оставляют на 30 мин. Спускают водную фазу, а органическую фильтруют в кювету 1 см и измеряют оптическую плотность при 395 нм по экстракту из холостой пробы.

Для определения Te (IV) в делительную воронку к водной фазе добавляют 10 мл свежеперегнанной HBr, 0,5 мл 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл 1 %-ного раствора диантипирилпропилметана и 5 мл дихлорэтана. Встряхивают 1 мин, после разделения фильтруют органическую фазу через сухой фильтр в кювету 1 см и измеряют оптическую плотность экстракта при 450 нм по холостой пробе.

ИНДИЙ

Реактивы и условия определения

Дитизон. Величина pH 9; ε=69000; λ=510 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстрагируют хлороформом. Мешают: PO_4^{3-}, Ag(I), Cu(II), Hg(II), Pb(II). Мешающие катионы предварительно отделяют дитизоном при pH 2.

Дисульфофенилфлуорон. Величина pH 4,6; λ=530 нм. Определяют от 1 до 40 мкг. Экстрагируют эфиром, реэкстрагируют водой.

8-*Оксихинолин.* Величина pH 3,5÷4,5; ε=6700; λ=395 нм. Бифталатный буфер. 0,5 %-ный раствор в хлороформе. Мешают: Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), Sn(II), Tl(I) и V(V).

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) и 1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР). Величина pH 4,5÷5,0 (H_2SO_4); ε=18700; λ=540÷550 нм. Определяют 0,1—1 % (с ошибкой 0,01—0,02 %). Экстрагируют изобутанолом.

Определение In(III) в растворах

Определение дитизоном

К 10,0 мл нейтрального или слабощелочного раствора добавляют 10 мл раствора цианида калия (1 г KCN растворяют в воде, добавляют концентрированный аммиак до pH 9 и разбавляют водой до 100 мл). Величина pH раствора должна быть 9. Добавляют дважды точно по 10,0 мл раствора дитизона и встряхивают по 2 мин. Экстракты объединяют и измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Раствор дитизона (0,02 %)

Растворяют 0,02 г дитизона в 100 мл хлороформа при длительном встряхивании. Промывают 4 раза встряхиванием с порциями по 50 мл аммиачной воды (1 мл 10 %-ного аммиака в 200 мл воды). Объединенную водную вытяжку фильтруют, добавляют 100 мл четыреххлористого углерода, 1 мл концентрированной HCl и хорошо взбалтывают. Зеленую органическую фазу промывают 3 раза порциями по 50 мл воды и фильтруют. Раствор устойчив ~4 недели. Для работы готовят всегда свежий 0,001 %-ный раствор: 10,0 мл 0,02 %-ного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом до 200 мл.

Примеры определения In(III)

Определение в цинковых рудах дитизоном

Навеску руды, содержащую 1—10 мкг In, в стакане вместимостью 100 мл растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Если в руде содержится Sn, то для растворения применяют концентрированную HCl, к которой добавлено несколько капель брома. Сухой остаток смачивают несколькими каплями концентрированной HNO_3 (или HCl, при наличии Sn), добавляют 0,5 мл 20 %-ного раствора цитрата натрия и 10 мл воды. Добавляют две капли раствора метилоранжа и доводят pH раствора до 4 добавкой аммиака (1:4). Затем добавляют 25 мл буферного раствора с pH 4, переводят раствор в делительную воронку, прибавляют 5 мл 0,3 %-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и экстрагируют 1—2 мин. После разделения промывают хлороформенную фазу 25 мл буферного раствора и повторяют экстракцию водной фазы тремя порциями по 5 мл раствора 8-оксихинолина. После этого встряхивают с буферным раствором. Раствор, содержащий буфер, встряхивают еще раз с 5 мл раствора 8-оксихинолина и объединяют все органические экстракты.

Добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до полного удаления хлороформа. Разрушают остатки органических веществ добавкой 1 мл концентрированной HNO_3 и осторожным нагреванием. Добавляют 1 мл концентрированной $HClO_4$ и нагревают сначала медленно, затем сильно до появления белого дыма. Остаток по охлаждении растворяют в 25 мл воды с 1 мл 20 %-ного раствора цитрата натрия. Если содержится Fe, добавляют 1 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Кипятят несколько минут, по охлаждении добавляют две капли 0,1 %-ного раствора крезолового красного и концентрированного аммиака до появления оранжевой окраски. Добавляют 3 мл 10 %-ного раствора KCN и концентрированного аммиака до перехода окраски раствора к красной. Переводят раствор в делительную воронку и добавляют 5 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора купферона. После добавки 15 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в хлороформе перемешивают, отделяют водную фазу и измеряют оптическую плотность органической фазы при 510 нм по хлороформу.

Метод дает относительную ошибку ±8 %. Для более точного определения экстракцию раствором дитизона в хлороформе продолжают до тех пор, пока окраска раствора не будет меняться. Затем In(III) реэкстрагируют разбавленной HCl (1:99), делают раствор щелочным, добавляют цианид и определяют In(III) дитизоном.

Буферный раствор, pH 4

Растворяют в 500 мл воды 57,5 мл ледяной уксусной кислоты, нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до pH 4. Контроль ведут pH-метром. Раствор разбавляют водой до 1 л.

Определение в рудах и силикатных горных породах дисульфофенилфлуороном

Разлагают 0,5—1 г пробы в платиновой чашке в концентрированной H_2SO_4 и HF и нагревают до паров SO_3. Остаток растворяют при нагревании в 100 мл воды, фильтруют через фильтр белая лента и доводят раствор до 200 мл.

Добавляют 3 мл 30 %-ной H_2O_2, 2 мл 10 %-ного раствора сульфата Fe(II) (коллектор) и осаждают гидроксид добавкой концентрированного аммиака по каплям. После окончания образования осадка добавляют еще 2 мл концентрированного аммиака. Фильтруют через фильтр белая лента и промывают осадок слабоаммиачным 1 %-ным раствором NH_4Cl. Растворяют осадок в 100 мл горячей 2 н. H_2SO_4 и разбавляют водой до 200 мл, добавляют 3 мл 30 %-ной H_2O_2 и повторяют осаждение концентрированным аммиаком. Промытый осадок растворяют в 50 мл 2 н. H_2SO_4, добавляют к раствору 8 г иодида калия, затем по каплям 5 %-ный раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора и избыток 2—3 капли. Переводят раствор в делительную воронку и встряхивают с 30 мл диэтилового эфира 2 мин. Отделяют органическую фазу; к водной фазе добавляют 3 капли 5 %-ного раствора $Na_2S_2O_3$ и повторяют экстракцию 30 мл эфира. Промывают объединенные эфирные экстракты 4 раза по 10 мл промывного раствора и проводят реэкстракцию In(III) из органической фазы тремя порциями воды по 15 мл в течение 2 мин. Реэкстракты в мерной колбе вместимостью 50 мл разбавляют до метки.

Отбирают аликвот, содержащий $\leqslant$40 мкг In (III), в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют 0,5 мл 1 %-ного раствора фторида аммония, 0,5 мл 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл 0,25 %-ного раствора о-фенантролина, 2 мл 1 %-ного раствора желатина, 2 мл 0,05 %-ного раствора дисульфофенилфлуорона и 20 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,6. Раствор доводят до метки, через 45 мин измеряют оптическую плотность при 530 нм по раствору пробы со всеми реактивами, кроме раствора дисульфофенилфлуорона.

Растворы

Раствор дисульфофенилфлуорона. Растворяют 50 мг реактива при умеренном нагревании в смеси 99 мл 96 %-ного этанола и 1 мл 1 н. раствора HCl.

Промывной раствор. Растворяют 8 г иодида калия в 50 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют несколько капель 5 %-ного раствора тиосульфата натрия.

Ацетатный буфер, pH 4,6. Смешивают равные объемы 0,2 н. уксусной кислоты и 0,2 н. раствора ацетата натрия.

Определение в цинке дитизоном

Растворяют 1 г цинка содержащего от 2 до 100 мкг In, в стакане вместимостью 100 мл в смеси 10 мл воды и 10 мл концентрированной HCl. К раствору добавляют 3 мл 70 %-ной $HClO_4$, закрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения пробы. Часовое стекло и стенки стакана смывают 25 мл 6 н. раствора HBr, переводят раствор в делительную воронку вместимостью 250 мл и смывают стакан 25 мл 6 н. HBr. Прибавляют к раствору в воронку 25 мл изопропилового эфира и встряхивают 2 мин. После отделения водной фазы приливают 10 мл 6 н. HBr, встряхивают 2 мин и спускают водную фазу. Реэкстракцию In(III) из органической фазы проводят 25 мл воды. Водную вытяжку (целиком или аликвот) с содержанием In(III) не более 20 мкг переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл, в которой находится 50 мл буферного раствора pH 9, перемешивают и оставляют стоять на 1 ч, чтобы восстановилось Fe(III). Добавляют 20 мл 0,002 %-ного раствора дитизона в хлороформе и встряхивают 2 мин, через 15 мин измеряют оптическую плотность органической фазы при 510 нм. Не мешают определению: Zn до 1300 мг, Cd до 5 мг, Pb до 3 мг, As, Sb, Sn до 0,5 мг.

Буферный раствор

К 150 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина добавляют 1 н. раствор аммиака (примерно 270 мл) до pH 10. Добавляют 40 мл 5 %-ного раствора KCN и разбавляют водой до 500 мл. Затем встряхивают раствор 2 мин с 10 мл 0,002 %-ного раствора дитизона в хлороформе, дают стоять 1 ч и выбрасывают органическую фазу.

Определение в магниевых сплавах ПАН

Растворяют 0,2 г пробы в 5 мл H_2SO_4 (1:4). Раствор разбавляют водой до 40 мл и нейтрализуют по бумажке конго до сиреневого цвета сначала 20 %-ным, затем 1 %-ным раствором NaOH. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют до метки буферной смесью. Отбирают 5,0 мл раствора в делительную воронку, добавляют 5 мл буферного раствора, 5 мл раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и встряхивают 10 мин. После разделения измеряют плотность органической фазы при 540 нм в кювете 2 см по холостой пробе. Градуировочный график строят по раствору, содержащему 5 мг/мл In(III) от 0,1 до 1,2 %.

Растворы

Раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол. Растворяют 0,5 г ПАН в 200 мл изобутилового спирта, нагревая на водяной бане и часто помешивая. По охлаждении раствор разбавляют изобутанолом до 1 л.

Ацетатный буферный раствор, pH 4,8. Смешивают 800 мл 0,2 н. раствора уксусной кислоты с 1200 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия и перемешивают.

КОБАЛЬТ

Реактивы и условия определения

α-Нитрозо-β-нафтол. Величина pH 4—5; ε=34000; λ=405 нм. Определяют 1—10 мкг Co (II). Мешают: Cu(II), Sn(II), Sb(III), Ag(I), Fe(III) и Ti(IV). Не мешают до 0,5 г Cl^-, F^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, ацетат, тартрат, оксалат, цитрат, Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Zn(II), W(VI), As(V), Mo(VI), V(V).

β-Нитрозо-α-нафтол. Величина pH 4; ε=14400; λ=530 нм. Определяют 1—10 мкг Co(II). Мешают: Hg(II), Cu(II). Не мешают: до 1 г Fe(III), Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{2-}, ацетат, тартрат, оксалат, цитрат; до 0,5 г Zn(II), W(VI), Mn(II), Ag(I), As(V), Cr(VI), Ni(II); до 0,1 г Al(III), V(V), Pb(II), Cd(II), Mo(VI), Sn(IV), Sb(III).

Нитрозо-Р-соль. Величина pH 5—6; ε=14000; λ=500 нм (или 520 или 540 нм). Определяют 1—10 мкг. Мешают: SO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, Cr(VI), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Sn(II), Sb(III), Hg(II), Ag(I), V(V). Не мешают: до 1 г Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, ацетат, тартрат, цитрат, Pb(II), Cd(II), W(VI), Mn(II), Mo(VI), Al(III), As(V).

Рубеановодородная кислота (дитиооксамид). Величина pH 8÷÷9; ε=12000; λ=410 нм. Определяют 1—10 мкг Co(II). Мешают: I^-,

цитрат, оксалат, Cr(VI), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Sn(II), Sb(III), Al(III), Hg(II). Не мешают: до 1 г Cl^-, F^-, Br^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, ацетат, тартрат; до 0,2 г V(V), Mo(VI) и As(V).

α-Фурилмоноксим. Величина pH 8÷9 (или 1—2); λ=395 или 415 нм. Определяют 1—50 мкг Co(II). Экстрагируют хлороформом. Мешающие Al(III) и Fe(III) маскируют фторидом.

Определение Co(III) в растворах

Определение α-нитрозо-β-нафтолом

К 10,0 мл нейтрального раствора [~3 мг Co(II)] прибавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2, перемешивают и дают стоять 5 мин. Устанавливают pH 4÷5 добавкой 5 мл ацетатного буферного раствора. Добавляют 5 мл раствора α-нитрозо-β-нафтола и через 2 ч сильно встряхивают с 20 мл хлороформа. После отделения органическую фазу промывают 20 мл разбавленного раствора NaOH (5 мл 32 %-ного раствора разбавлены 15 мл воды) и фильтруют через складчатый фильтр. Измеряют оптическую плотность при 405 нм в кювете 5 см по хлороформу.

Растворы

Ацетатный буферный раствор pH 4÷5. Растворяют 20 г ацетата натрия в смеси 10 мл ледяной уксусной кислоты с 80 мл воды.

α-Нитрозо-β-нафтол, 0,1 %-ный. Длительно встряхивают 0,2 г реактива с 50 мл воды, содержащей 2 мл 32 %-ного раствора NaOH. Затем раствор встряхивают с 1 г активированного угля, фильтруют и разбавляют водой до 200 мл. Раствор всегда готовят свежий.

Определение β-нитрозо-α-нафтолом

К 10,0 мл слабокислого раствора добавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и дают стоять 5 мин. Добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл цитратного буферного раствора с pH 4, 1 мл раствора β-нитрозо-α-нафтола и после перемешивания оставляют стоять на 1 ч. В делительной воронке встряхивают раствор с 20,0 мл хлороформа. После отделения органическую фазу промывают сначала разбавленной HCl(1 : 3), затем разбавленным раствором NaOH (5 мл 32 %-ного раствора NaOH смешаны с 15 мл воды) и фильтруют через складчатый фильтр. Измерения оптической плотности ведут при 530 нм в кювете 5 см по хлороформу.

Растворы

Цитратный буферный раствор, pH 4. Растворяют 50 г кристаллического (двухводного) цитрата натрия в воде, добавляют 5 мл 10 н. раствора NaOH и разбавляют до 100 мл.

β-Нитрозо-α-нафтол. Растворяют 1 г реактива в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор встряхивают с 1 г активированного угля и затем фильтруют. Раствор применяют только свежеприготовленным.

Определение нитрозо-Р-солью

К 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл прибавляют 0,1 мл концентрированной H_2SO_4 и 2 мл раствора ацетата натрия (10 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворены в 20 мл воды) и точно 1 мл раствора нитрозо-Р-соли (0,25 г реактива растворены в 100 мл воды). Смесь нагревают на водяной бане 5 мин, она должна иметь pH 5÷6; после охлаждения ее разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность при 500 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами.

Определение рубеановодородной кислотой

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл буферного раствора с pH 9,0 (готовят из фиксанала), 4 мл раствора гуммиарабика (0,1 г растворена в 100 мл воды), 3 мл раствора рубеановодородной кислоты (0,1 г реактива растворена в 100 мл эталона) и разбавляют водой до метки; величина pH раствора должна быть 8÷9. Измеряют оптическую плотность при 410 нм в кювете 5 см по воде.

Примеры определений Co(II)

Определение в рудах нитрозо-Р-солью

Растворяют 1—2 г тонко растертой пробы в платиновой чашке в смеси 10 мл концентрированной H_2SO_4 и 10 мл концентрированной HF. Выпаривают почти досуха и после охлаждения переводят раствор в стакан вместимостью 400 мл с возможно малым количеством воды. Добавляют 10—15 мл концентрированной HCl, кипятят, разбавляют и переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют небольшой избыток суспензии оксида цинка, доводят до метки и сильно взбалтывают. Отфильтровывают часть раствора через сухой складчатый фильтр белая лента в сухой стакан. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют последовательно: 3 капли концентрированной уксусной кислоты, 5 мл 40 %-ного раствора ацетата натрия и 10 мл 0,25 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, кипятят 1 мин, добавляют 5 мл концентрированной HCl и снова кипятят 1 мин. Охлаждают, доводят до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 520 или 540 нм по холостой пробе.

Для руд с большим содержанием хрома (по Финкельштейну): сплавляют 0,2 г пробы в фарфоровом тигле с 2 г пероксида натрия. Плав растворяют в воде и кипятят 10—15 мин. Разбавляют водой до 100 мл, дают осадку отстояться и фильтруют раствор. Промывают осадок горячим 20 %-ным раствором Na_2CO_3, фильтрат выбрасывают, осадок растворяют в 10—15 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха. Добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до паров SO_3. После охлаждения разбавляют 10—15 мл воды, нагревают до растворения солей и переводят по охлаждении в мерную колбу вместимостью 100 мл. Далее анализ ведут так, как описано выше[1].

Рекомендуют следующую методику: растворяют 0,2 г пробы в закрытом стакане вместимостью 250 мл в 15 мл концентрированной HNO_3 при кипячении в течение 10 мин. Добавляют 5 мл смеси кислот (к 600 мл воды добавляют 150 мл концентрированной H_3PO_4 и при размешивании 150 мл концентрированной H_2SO_4, по охлаждении разбавляют до 1 л водой) и нагревают до появления густых белых паров. После охлаждения добавляют 50 мл воды и нагревают до полного растворения солей, добавляют 30 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия и 50 мл 1 %-ного водного раствора нитрозо-Р-соли, кипятят точно 1 мин. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 578 нм по холостой пробе[2].

---

[1] *Финкельштейн И. Н.* Заводская лаборатория, 1956, 22, 648 с.
[2] *Guerin B. D.* Analyst, 1956, № 81, p. 409.

Разложение пробы руды проводят также сплавлением с бурой. Сплавляют 1 г пробы точно с 5 г буры в течение 40 мин. При сплавлении не следует допускать слишком высокого выползания плава на стенки тигля. После охлаждения растворяют плав в стакане вместимостью 400 мл при нагревании почти до кипения с 200 мл HNO_3 (1 : 9). Если раствор мутный, добавляют несколько капель 30 %-ной H_2O_2 и кипятят до ее разрушения. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки.

Отбирают в две мерные колбы вместимостью 50 мл аликвот по 10,0 мл раствора, добавляют по 5 мл раствора H_3PO_4 (1 : 9), в одну колбу добавляют 5 мл 0,2 %-ного раствора нитрозо-Р-соли, в обе колбы добавляют по 10 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия. Растворы перемешивают, дают 10 мин постоять, добавляют по 10 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 1 мин. После охлаждения разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 540 нм.

Определение в рудах α-фурилмоноксимом

Кипятят 1 г пробы в небольшом стакане с 25 мл концентрированной HCl в течение 15 мин, добавляют осторожно 1 г $KClO_3$ и кипятят еще 15 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. После перемешивания отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл насыщенного раствора фторида аммония и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) по лакмусу. Добавляют избыток аммиака 0,1 мл, 5 мл буферного раствора pH 9 и 25 мл 2 %-ного раствора α-фурилмоноксима в хлороформе. Встряхивают точно 10 мин, добавляют 20 мл HCl (1 : 1) и снова встряхивают точно 2 мин. Через 1 ч фильтруют хлороформенную фазу через сухой фильтр белая лента в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят хлороформом до метки и через 10—15 мин [после встряхивания с HCl (1 : 1)] измеряют оптическую плотность при 430 нм по хлороформу.

Буферный раствор, pH 9

Растворяют 154 г ацетата аммония в 900 мл воды. Доводят pH раствора до 9 концентрированным аммиаком и разбавляют до 1 л водой.

Определение в почве и рудах β-нитрозо-α-нафтолом

Сплавляют 2 г пробы с 4 г карбоната натрия в платиновом или фарфоровом тигле и растворяют охлажденный плав в 2 н. растворе HCl. Тигель смывают, удаляют, а раствор выпаривают досуха и отделяют SiO_2 обычным способом. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, применяя для растворения остатка и промывания осадка разбавленную HCl с таким расчетом, чтобы ее содержание не превышало 6 мл концентрированной HCl на 100 мл раствора. Разбавляют раствор до метки и отбирают 20,0 мл раствора [с ~10 мкг Co(II)] в делительную воронку, добавляют 0,5 мл насыщенной бромной воды, 10 мл 20 %-ного раствора цитрата аммония, 1 мл 10 %-ного раствора $Na_2S_2O_3$, 1 каплю раствора фенолфталеина и по каплям концентрированный аммиак до появления карминово-красной окраски. Добавляют пипеткой точно 2 мл 0,04 %-ного раствора β-нитрозо-α-нафтола и 5 мл уксусноамилового эфира и встряхивают 1 мин. Оставляют на 1 ч для отстаивания. Органическая фаза приобретает цвет от янтарно-желтого до красного, водная фаза остается желтой. Отделяют органическую фазу и промывают ее встряхиванием в течение 30 с с 5 мл 1 н. HCl, затем 2 раза промывают по 30 с 5 мл 1 н. раствора NaOH. Затем еще два раза встряхивают с 5 мл 1 н. NaOH и, наконец, промывают 5 мл 1 н. HCl. Водную фазу отделяют, а органическую фильтруют через

вату в кювету. Измеряют оптическую плотность при 530 нм по чистому уксусноизоамиловому эфиру.

Раствор β-нитрозо-α-нафтола

Растворяют 0,04 г реактива в 1 мл воды с восемью каплями 1 н. раствора NaOH, затем разбавляют раствор водой до 100 мл.

Определение в никеле α-фурилмоноксимом

Растворяют 0,2—0,5 г пробы в 10 мл HNO_3 (1 : 1), выпаривают почти досуха, растворяют осадок в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 5 мл насыщенного раствора фторида аммония [для маскировки Al(III) и Fe(III)] и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по лакмусовой бумажке, затем разбавляют до метки.

Отбирают пипеткой 5,0—25,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 9 и 25 мл 2 %-ного раствора α-фурилмоноксима в хлороформе. Встряхивают 10 мин, добавляют 20 мл HCl (1 : 1) и встряхивают еще 1 мин. Фильтруют хлороформенный экстракт в мерную колбу вместимостью 25 мл через маленький сухой фильтр и доводят хлороформом до метки, измеряют оптическую плотность при 430 нм через 10 мин после встряхивания с HCl (1 : 1).

Недостатком методики является возможность заедания пробки крана делительной воронки вследствие действия фторида аммония.

Буферный раствор, pH 9

Готовят 2 М раствор ацетата аммония, pH которого устанавливают равным 9 добавлением концентрированного аммиака.

Определение в никеле нитрозо-Р-солью

Растворяют 0,5 г пробы в 5 мл HNO_3 (1: 1) при нагревании в колбе вместимостью 200 мл, отгоняют оксиды азота кипячением, добавляют 15 мл воды, 5 мл 10 %-ного раствора лимонной кислоты и нагревают до кипения. Добавляют 2 мл 3 %-ного раствора H_2O_2, перемешивают, добавляют 20 мл концентрированного аммиака [для переведения Co(II) в аминокомплекс], через 30 с добавляют 10 мл $HClO_4$ (1 : 2) [для осаждения Ni(II) в виде гексаамино-Ni-перхлоратного комплекса]. Охлаждают до 20—25 °С, фильтруют через воронку Бюхнера и промывают 10 мл промывной жидкости.

Фильтрат переводят в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 2—3 стеклянные бусинки и выпаривают до объема ~25 мл. После охлаждения добавляют 3 г твердого NaOH и 2 капли концентрированной HF и снова выпаривают до объема 15 мл. После добавки 10 мл воды добавляют HNO_3 (1:1) до перехода окраски синей бумажки конго в красную. Если раствор оказался сильно кислым, добавляют 10 %-ный раствор NaOH. Добавляют к раствору 5 мл буферного раствора и 2 мл 1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли и кипятят 1 мин. После добавки 5 мл HNO_3 (1:2) нагревают до кипения, охлаждают до 25 °С и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 515 нм по холостой пробе.

Растворы

Буферный раствор. Растворяют 500 г ацетата натрия (трехводного) в 600 мл воды, добавляют 30 мл уксусной кислоты (1:1), фильтруют и разбавляют до 1 л.

Промывной раствор. Смешивают со 100 мл воды 100 мл концентрированного аммиака и 15 мл 70 %-ной $HClO_4$.

Определение в титане нитрозо-Р-солью

Для проб, содержащих <0,1 % Sn, растворяют 0,25 г в 10 мл H_2SO_4 (1:49) с добавкой 1 мл фтороборной кислоты при нагревании до 70 °C. Для окисления Ti(III) и Fe(II) добавляют по каплям концентрированную HNO_3 и дают 5 мин постоять. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора фторида аммония, нагревают до кипения, дают остыть, добавляют 0,5 мл 0,2 %-ного раствора нитрозо-Р-соли и 7,5 мл раствора ацетата аммония. Через 5 мин добавляют 6 мл концентрированной HNO_3 и еще через 5 мин 0,5 мл насыщенного раствора бромной воды. Дают 5 мин постоять, затем кипятят 5 мин для удаления избытка брома, охлаждают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Для проб, содержащих >0,1 % Sn, растворяют 0,25 г пробы в смеси 10 мл концентрированной HF, 10 мл 48 %-ной HBr и 0,25 мл фтороборной кислоты. Затем добавляют 1 мл брома, выпаривают раствор досуха и нагревают остаток в течение 15 мин при 300 °C. После охлаждения добавляют 10 мл 48 %-ной HBr и 1 мл брома одновременно, омывая стенки стакана этими реактивами. Выпаривают досуха и нагревают остаток 15 мин при 300 °C. Сплавляют остаток в стакане с 2—3 г безводного гидросульфата натрия $NaHSO_4$. По охлаждении плав растворяют в 10 мл 10 %-ного раствора фторида аммония, при этом образуется осадок фторида натрия, который далее будет отфильтрован. Нагревают до кипения и далее ведут определение так, как описано выше.

Медь мешает определению при содержании ее >0,025 %. Влияние меди (до 5 %) устраняют фильтрованием раствора пробы до прибавления концентрированной HNO_3. Влиянием хрома (до 0,25 %) пренебрегают.

Молибден мешает при концентрации >0,005 %. Его влияние (до 20 %) устраняют после окисления HNO_3 еще окислением раствором $KMnO_4$.

Никель мешает при концентрации >0,1 %. Его влияние (до 2,5 %) устраняют добавкой избытка 0,5 мл раствора нитрозо-Р-соли на каждые 0,1 % никеля. При наличии ванадия от 0,25 до 5 % добавляют также 1 мл избытка раствора нитрозо-Р-соли на каждые 0,5 % ванадия.

Реактивы

Фтороборная кислота. К 280 мл концентрированной HF при 10 °C добавляют небольшими порциями 130 г сухой борной кислоты H_3BO_3. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Раствор ацетата аммония. Растворяют 125 г ацетата аммония в 150 мл воды и разбавляют до 250 мл водой.

Определение в вольфраме и вольфрамовых сплавах нитрозо-Р-солью

Растворение металла ведут, как при определении Fe(III) в вольфраме. Для определения Co (II) отбирают 20,0 мл основного раствора в стакан вместимостью 150 мл, добавляют 2 мл 1 %-ного раствора нитрозо-Р-соли и в закрытом стакане кипятят 1 мин. Добавляют 2 мл концентрированной HCl и снова нагревают до кипения. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки. Фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан вместимостью 50 мл и выбрасывают первую порцию фильтрата. Измеряют оптическую плотность при 510 нм по холостой пробе.

Для анализа W—Fe, W—Ni, W—Cu и W—Cr-сплавов растворяют 1 г пробы, как описано выше, переводят раствор в мерную колбу и разбавляют до метки. Отбирают от этого раствора 20,0 мл в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть от этого раствора, содержащую 30—60 мкг Co(II), переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и определяют Co(II), как описано выше.

Определение в стали по Бусеву

Растворяют 0,05 г пробы в смеси концентрированной HCl и HNO_3 (1:5) и упаривают раствор до небольшого объема. Добавляют 20 мл воды, нагревают на водяной бане до полного растворения солей, фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть (2,5 мл) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 20 %-ного раствора цитрата аммония, 5 мл 0,025 %-ного раствора 1-(2-пиридилазо-резорцина), перемешивают и добавляют 1 мл насыщенного раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов). Нагревают смесь до 70—80 °C в течение 30 мин, охлаждают и доводят до метки 10 %-ным раствором ацетата натрия. Измеряют оптическую плотность при 500 нм по холостой пробе. Градуировочный график строят от 2,5 до 50 мкг Co(II) в 50 мл раствора[1].

Определение в стали нитрозо-Р-солью

Растворяют 0,5 г пробы в стакане вместимостью 100 мл в 10 мл HNO_3 (1 : 1), окисляют 3 мл 15 %-ного раствора H_2O_2 и кипятят 2 мин. По охлаждении переводят в мерную колбу на 100 мл. Разбавляют раствор до 30 мл водой, добавляют суспензию оксида цинка (для осаждения мешающих элементов) и разбавляют до метки. Фильтруют отстоявшийся раствор через сухой складчатый фильтр в сухой стакан (основной раствор).

Отбирают пипеткой 5,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 25 %-ного раствора цитрата натрия и 10 мл 0,5 %-ного водного раствора нитрозо-Р-соли, перемешивают, добавляют через 15 мин 15 мл HNO_3 (1 : 2) и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 550 нм по холостой пробе со всеми реактивами без раствора пробы, который заменен водой.

Раствор нитрозо-Р-соли отмеряют точно (пипеткой). Прямой солнечный свет влияет на окраску раствора. Для сталей с содержанием >2 % Ni применяют бо́льшее количество раствора нитрозо-Р-соли. Метод пригоден для определения кобальта в реакторной стали.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в сплавах, не содержащих хрома

Растворяют навеску сплава, содержащую 1,5—2,5 г кобальта, в 50 мл 15 %-ного раствора $HClO_4$. Если растворение проводилось в HNO_3, к раствору добавляют 50 мл 15 %-ного раствора $HClO_4$ и выпаривают до появления густых белых паров. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. Измеряют

[1] *Бусев А. И., Иванов В. М.* ЖАХ, 1963, № 18, с. 208.

оптическую плотность хлорнокислого раствора при 511 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1,2 г Co(II) в 100 мл. Ошибка определения составляет ±1 %.

Определение в сталях глицерином

Растворяют 0,1 г стали в 40 мл концентрированной HCl при нагревании. Раствор упаривают до объема ~10 мл, добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания и еще 10 мл для полного разложения карбидов. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, но не досуха; переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл возможно малым количеством воды, добавляют 5,0 мл глицерина и доводят объем до метки 8 н. раствором NaOH. Измеряют оптическую плотность при 610 нм в кювете 1 см по раствору сравнения, содержащему 18,54 мг Co(II) в 100 мл.

Определяют до 23 % Co с относительной ошибкой ±0,3 %. Определению не мешают: Mo, W и Fe. Влияние Ni и Mn устраняют введением их в раствор сравнения. Медь отделяют предварительно, так как она мешает определению.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 6,18 мг Co(II) в 1 мл, отбирая его в колбы вместимостью 100 мл—1,0; 1,5; 2,0...6,0 мл, добавляя в каждую колбу по 6 мл раствора Fe(III) (10 мг Fe(III) в 1 мл) и по 0,25 мл раствора $Mn(NO_3)_2$ [3 мг Mn(II)] в 1 мл). Добавляют по 5 мл глицерина и далее ведут обработку растворов, как и раствора пробы.

Определение в никеле бис- (4-натрийтетразолилазо)-5-этилацетатом

Растворяют 0,1 г сплава в HCl (1 : 1); если присутствует хром, добавляют H_2SO_4 (1 : 4). Добавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3, кипятят раствор несколько минут, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвот, содержащий 60—200 мкг Co^{2+} в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления осадка $Fe(OH)_3$, затем 1—2 капли HCl (1 : 1) до растворения осадка. Добавляют 5 мл 1 %-ного раствора фторида натрия [для маскировки Al(III) и Fe(III)], 10 мл буферного раствора pH 4, несколько капель 0,1 %-ного раствора ЭДТА [для комплексования Cu(II)], 2 мл 1 %-ного водного раствора бис-(4-натрийтетразолилазо)-5-этилацетата и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 610 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 100 мкг Co(II) в 50 мл. Определяют до 18 % Co(II) с относительной ошибкой ±0,75 %.

МАГНИЙ

Реактивы и условия определения

Эриохром черный Т. Величина pH 8÷10; ε=23000; λ=520÷530 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Al(III), Ca(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Zn(II), PO_4^{3-}.

Титановый желтый. 1 н. раствор NaOH; ε=1800; λ=535 нм. Определяют до 0,2 мг/л. Мешают: Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Sn(II), Zn(II), Ni(II) и PO_4^{3-}; Fe(III) маскируют триэтаноламином.

Феназо. 1—2 н. раствор NaOH; λ=575 нм. Определяют до 0,1 мкг/мл. Мешают: Al(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), большие концентрации H_2O_2 и ClO_4^-. Окраска устойчива в течение 1 ч.

Определение Mg(II) в растворе

Определение эриохромом черным Т

К 10,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 25,0 мл добавляют 2,5 мл буферного раствора pH 9 и 5,0 мл раствора эриохрома черного Т. Смесь перемешивают, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете 1 см по холостой пробе с реактивами.

Растворы

Буферный раствор, pH 9. В смеси 50 мл концентрированного аммиака с 50 мл воды растворяют 1 г хлорида аммония.

Эриохром черный Т. Растворяют 100 мг реактива в 100 мл метанола. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют метанолом до 100 мл. Раствор ежедневно готовят свежим.

Примеры определения Mg(II)

Определение в никеле с применением эриохрома черного Т

Растворяют 0,1 г пробы в кварцевом стакане в 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. К остатку добавляют 1 мл концентрированной HCl, несколько миллилитров воды и кипятят. Добавляют воды до ~150 мл и 6—8 мл 50 %-ного раствора ацетата натрия для установления pH 4,9±0,2, добавляют 25 мл 5 %-ного раствора 8-оксихинолина в метаноле и оставляют раствор с желто-зеленым осадком Ni-оксината на 30 мин на водяной бане при 60—80 °C для созревания осадка. Осадок отфильтровывают в коническую колбу вместимостью 300 мл через фильтр белая лента и несколько раз промывают горячей водой. Охлажденный фильтрат переводят в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют 20 мл 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия в метаноле и 20 мл хлороформа, встряхивают 2 мин, отделяют хлороформенную фазу и еще раз проводят экстракцию с 10 мл 1 %-ного раствора карбамината и 20 мл хлороформа. Наконец, экстрагируют еще 3—5 раз по 10 мл хлороформа (удаление мешающих элементов).

Водную фазу переводят в стакан вместимостью 600 мл, добавляют 30 мл буферного раствора pH 11,4, а также 5 мл 10 %-ного раствора цианида калия KCN и устанавливают pH концентрированным аммиаком на 10,6±0,1. Объем должен составлять 400—430 мл. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляют 20 мл раствора эриохрома черного Т и доводят водой до метки, измеряют оптическую плотность при 546 нм по холостой пробе без раствора эриохрома черного Т.

Окраска устойчива 30 мин. По этой методике можно определять Mg в алюминии и цинке.

Градуировочный график строят по раствору 0,02 мг/мл в области от 0,02 до 0,4 мг. Объем раствора должен всегда составлять 500 мл.

Растворы

Буферный раствор, pH 11,4. Разбавляют 450 мл концентрированного аммиака 500 мл воды и растворяют в смеси 10 г хлорида аммония. pH раствора должен быть 11,4±0,1.

Эриохром черный Т. Растворяют 0,25 г реактива в метаноле и разбавляют метанолом до 500 мл. Раствор устойчив 2—3 мес.

Определение в алюминиевых сплавах с применением феназо

Растворяют 0,2 г пробы в 20 мл 20 %-ного раствора NaOH, разбавляют водой до 120—150 мл, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его 2 %-ным раствором NaOH. Фильтрат выбрасывают ($AlO_2^-ZnO_2^{2-}$). Остаток на фильтре растворяют в 10 мл концентрированной HCl, собирают его в мерную колбу вместимостью 100 мл и нейтрализуют 20 %-ным раствором NaOH до сине-фиолетовой окраски бумажки конго-рот, pH ~3. Добавляют 16 мл 5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, разбавляют водой и перемешивают (в осадке будут Fe-, Cu-, Mn-, Ni-диэтилдитиокарбаминаты).

Фильтруют через сухой фильтр, отбирают 5,0 мл или 10,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл, дополняют водой до 50 мл, добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора желатина, 10 мл 0,005 %-ного раствора феназо в этаноле, 15 мл 20 %-ного раствора NaOH и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 575 нм в кювете 5 см по холостой пробе не позднее, чем через 60 мин.

Градуировочный график строят для области от 0,1 до 2,0 мг по раствору, содержащему 0,2 мг Mg(II) в 1 мл.

При анализе чистого алюминия или алюминиевых сплавов с содержанием Mg<0,02 % берут навеску 0,5—1,0 г и растворяют ее в 20—30 мл 20 %-ного раствора NaOH, а затем проводят анализ, как описано выше.

Если сплав не содержит никеля и в нем ⩽0,5 % Mg, можно вместо раствора диэтилдитиокарбамината применять буферный раствор pH 9,5÷9,6 (смесь четырех объемов 0,05 М раствора тетрабората натрия с 1 объемом 0,1 н. раствора NaOH).

Определение в титане с применением феназо

Растворяют 1 г пробы в 70 мл HCl (1 : 1) при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют воды до 50 мл, 1,5 мл 30 %-ной H_2O_2 [(для маскировки Ti(III)], 10 мл 0,5 %-ного раствора желатина, 5 мл 0,005 %-ного этанольного раствора феназо и 20 мл 20 %-ного раствора NaOH, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 575 нм по холостой пробе со всеми реактивами не позднее, чем через 60 мин.

В основном растворе можно определять также Fe(III) и Cu(II).

Определение в титане с применением титанового желтого

Растворяют 0,5 г пробы в 40 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании. Во время растворения объем поддерживают постоянным, добавляя воду. После растворения окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и выпаривают до появления паров SO_3. После охлаждения разбавляют 50 мл воды и кипятят 10 мин. Охлажденный раствор фильтруют в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют 90 мл 6 %-ного свежеприготовленного раствора купферона [для осаждения Ti(IV) и Fe(III)], встряхивают и дают постоять 5 мин. После добавки 100 мл хлороформа (для экстракции мешающих элементов) встряхивают в течение 30 с. Дают стоять до разделения фаз и спускают хлороформенную фазу. Добавляют еще 50 мл хлороформа и повторяют экстракцию. Добавкой 10 мл 6 %-ного раствора купферона

проверяют полноту удаления Ti(IV). Продолжают экстракцию по 25 мл хлороформа, пока обе фракции будут бесцветны.

Водную фазу переводят в стакан вместимостью 400 мл, упаривают раствор до объема ~10 мл, осторожно добавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до появления паров SO_3. После охлаждения добавляют еще 2 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до объема ~2 мл. После охлаждения растворяют остаток в 5 мл воды. Если при этом не появляется прозрачный раствор, добавляют еще 2 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до объема ~2 мл. Разбавляют раствор до ~10 мл, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки. Для проб, содержащих <0,1 % Mg, отбирают 20 мл раствора; если содержание больше, то берут соответственно меньшую аликвотную часть, которую доводят водой до 20 мл. Добавляют 1 мл 5 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 мл раствора хлорида кальция (5,5 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ растворены в 100 мл 0,01 н. раствора HCl), 2 мл 1 %-ного свежеприготовленного раствора крахмала, 2 мл глицерина (1 : 1), 1 мл 0,005 %-ного раствора цианида калия KCN и 1 мл 0,1 %-ного раствора титанового желтого. Добавляют из бюретки по каплям 20 %-ный раствор NaOH до щелочной реакции раствора (переход окраски от оранжевой через зеленую снова к оранжевой). Добавляют 1 мл избытка раствора NaOH. Разбавляют до метки, устанавливают температуру 24±2 °С и измеряют оптическую плотность при 530 нм по холостой пробе.

Добавление гидроксиламина, крахмала и глицерина стабилизирует окраску по меньшей мере на два часа. Температура должна выдерживаться равной 24±2 °С, так как она влияет на окраску.

Если анализируется неоднородная губка, то растворяют большую навеску, например 25 г в 700 мл H_2SO_4, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки. Отбирают 20,0 мл раствора, добавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2, выпаривают до паров SO_3 и далее ведут анализ так, как описано выше.

Методы дифференциальной спектрометрии

Определение в доломите с применением бриллиантового желтого

Смачивают водой в конической колбе 0,2 г доломита и добавляют 3 мл HCl (1 : 1). Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником и умеренно нагревают до прекращения выделения пузырьков CO_2 и еще 3—5 мин. После охлаждения раствор нейтрализуют раствором аммиака (1 : 9) по метилоранжу, фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают с помощью микробюретки 1,0—1,5 мл раствора в пробирку для центрифугирования, добавляют 0,75 мл уксусной кислоты (1 : 50) и 1 мл 0,02 М раствора бриллиантового желтого (0,2 г красителя растворяют в 100 мл смеси этанола и воды 1 : 3), перемешивают и через 30 мин центрифугируют. Прозрачный раствор с осадка сливают с помощью капиллярной пипетки, осадок промывают 2—3 мл воды. В пробирку к осадку прибавляют 4 мл 2 н. раствора NaOH и перемешивают до растворения. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете 3 см по раствору, содержащему 10 мг Mg(II) и все реактивы.

Определяют до 12 % магния с относительной ошибкой ±2 %. Градуировочный график строят по раствору, содержащему 10 мг/мл, отбирая его от 1,00 до 1,40 мл.

Определение MgO в рудах и шлаках с применением титанового желтого

Сплавляют 0,5 г агломерата, руды или шлака с 6-кратным количеством $KNaCO_3$. Растворяют в 50 мл HCl (1 : 1), переводят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до сине-фиолетовой окраски бумажки конго красного, добавляют 1,5—2 г сухого диэтилдитиокарбамина натрия (для осаждения мешающих элементов), разбавляют до метки и перемешивают. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу и выбрасывают первую порцию фильтрата. Отбирают 0,5—10,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл, дополняют водой до 50 мл, добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора желатина, 5 мл 0,01 %-ного раствора титанового желтого и 15 мл 20 %-ного раствора NaOH, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 20 мг MgO в 100 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 5 мг MgO в 1 мл, отбирая его от 1,0 до 14,0 мл через 1,0 мл.

МАРГАНЕЦ

Реактивы и условия

Периодат калия. Окисление до MnO_4^- 0,2—2 н. горячий раствор H_2SO_4; ε=2400; λ=525 нм. Определяют до 0,1 мкг/мл. Мешает Cr(III).

Персульфат аммония. Окисление до MnO_4^- [в присутствии катализатора Ag(I)] 0,1 н. H_3PO_4 и 0,3 н. HNO_3, H_2SO_4; ε=2400; λ=525 нм. Определяют до 0,1 мкг/мл. Мешает Cr(III).

Формальдоксим. Величина pH 10; ε=11000; λ=450 нм. Определяют 0,1—10 мкг. Не мешают: тартраты, оксалаты, PO_4^{3-}, CN^-, ЭДТА, пирофосфат, SO_3^{2-}.

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 6,5; ε=4000; λ=505 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Ni(II), Cr(III). Мешают также: Co(II), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), V(V) и U(VI); эти элементы с роданидом удаляют экстракцией смесью тетрагидрофурана с эфиром (1 : 1).

Определение Mn(II) в растворах

Определение формальдоксимом

В мерную колбу вместимостью 50 мл к 20,0 мл испытуемого раствора добавляют 0,5 мл раствора винной кислоты [30 г L(+)-винной кислоты растворяют в 100 мл воды]. Нейтрализуют концентрированным аммиаком и добавляют несколько капель избытка аммиака. Добавляют 1 мл раствора цианида калия (10 г KCN растворяют в 100 мл воды) и нагревают в течение 10 мин на паровой бане. Быстро охлаждают раствор проточной водой до комнатной температуры и добавляют один за другим: 2 мл раствора винной кислоты, 1 мл раствора сульфата цинка (5 г $ZnSO_4$ растворены в 100 мл воды), 2 мл раствора сернокислого гидроксиламина (1 г реактива растворены в 100 мл воды), 0,5 мл раствора формальдоксима и 2,5 мл концентрированного аммиака. Разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 450 нм в кювет 5 см по воде.

Р а с т в о р ф о р м а л ь д о к с и м а.

Растворяют 10 г параформальдегида и 23,5 г сернокислого гидроксиламина при нагревании в 200 мл воды.

Определение диэтилдитиокарбаминатом натрия

К 20,0 мл нейтрального раствора добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора для установления pH 6,5. Добавляют 10 мл раствора диэтилтиокарбамината натрия (100 мг реактива растворяют в 100 мл воды), 10,0 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Отделяют органическую фазу в пробирку с 0,5 г безводного сульфата натрия, после просветления измеряют оптическую плотность при 505 нм в кювете 2 см по хлороформу.

А ц е т а т н ы й б у ф е р н ы й р а с т в о р, pH 6,5.

Растворяют в воде 250 г ацетата аммония, 100 г кристаллического ацетата натрия, 6 мл 96 %-ной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л.

Примеры определения Mn

Определение в рудах в виде перманганата

Смешивают в пальцевидном платиновом тигле 0,5—1,0 г тонко растертой руды с равным количеством безводного карбоната натрия и спекают при 1000—1100 °C в течение 2—3 мин. Если спекание проведено правильно, после охлаждения из тигля выпадает компактный комок; его переводят в стакан вместимостью 400 мл, промывают тигель 2 н. горячим раствором HCl и растворяют плав в стакане этой же кислотой. Добавляют 15 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают до белых паров. После охлаждения разбавляют водой и отфильтровывают SiO_2 обычным образом.

Фильтрат собирают в мерную колбу подходящей вместимости и разбавляют до метки водой. Отбирают пипеткой аликвот, содержащий ~0,2 г навески в широкий стакан вместимостью 250 мл и выпаривают до белых паров $HClO_4$. По охлаждении добавляют 10 мл концентрированной HNO_3, 5 мл концентрированной H_3PO_4, 50 мл воды, несколько стеклянных бусинок и нагревают до кипения. Добавляют 0,3 г твердого периодата калия KIO_4 и перемешивают. Умеренно нагревают 5 мин и повторяют окисление еще раз добавкой 0,3 г KIO_4. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки и перемешивают. Оптическую плотность измеряют при 525 нм.

К раствору, оставшемуся в мерной колбе, добавляют немного твердого нитрита натрия $NaNO_2$, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 525 нм. Разница оптической плотности пропорциональна содержанию MnO_4^-.

Рекомендуют следующий ход анализа[1]: растворяют 0,2 г руды в стакане вместимостью 100 мл в 5 мл концентрированной HCl, выпаривают досуха, добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1 : 4) и нагревают 10—15 мин почти до кипения. Добавляют 5—6 капель 10 %-ной H_2O_2 и нагревают до появления густых белых паров SO_3. После охлаждения осторожно смывают стенки стакана водой, чтобы общий объем был ~30 мл. Фильтруют с добавлением фильтробумажной массы. Фильтрат с промывными водами собирают в стакан вместимостью 100 мл,

[1] *Финкельштейн Д. Н.* Заводская лаборатория, 1955, 21, с. 1309.

добавляют 5 мл H_3PO_4 (1 : 1), которая содержит 50 мг KIO_4 на 1 л. Добавляют 10 мл горячего профильтрованного 0,12 %-ного раствора периодата калия в 0,1 н. H_2SO_4. Общий объем должен составлять 50—60 мл. Нагревают в течение 15—20 мин при 90 °C. Если при этом через 5 мин окраска не появится, добавляют 2—3 мл аммиака и кипятят снова. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Не ранее чем через 1 ч измеряют оптическую плотность при 525 нм по холостой пробе, которая обработана также, но восстановлена добавкой нитрита натрия.

При анализе магнезита растворяют соответствующую навеску, которая содержит ~0,8 мг Mn, в стакане вместимостью 250 мл в смеси 20 мл воды с 5 мл концентрированной HNO_3 при нагревании. Упаривают до малого объема и охлаждают, растворяют остаток в 30 мл воды с 5 мл концентрированной HNO_3, кипятят и фильтруют. Остаток на фильтре промывают 3 раза горячей водой. К фильтрату добавляют 30 мл 44 %-ного раствора H_3PO_4, охлаждают и ведут далее анализ, как описано выше.

Определение в меди в виде перманганата

Растворяют 1—5 г пробы в 20—40 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мл концентрированной H_3PO_4. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 50,0 мл раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 мл. В обе колбы опускают стеклянные бусинки и нагревают до кипения. В одну прибавляют 0,2—0,3 г периодата калия, обе колбы кипятят на песчаной бане 5 мин. Охлаждают растворы, разбавляют водой и измеряют оптическую плотность при 510 нм одного раствора по плотности другого.

По этой методике можно определять Mn в бронзах (без Sn), латунях и латунных припоях, а также в никеле и его сплавах.

Определение в магнии, магниевых сплавах и серебряном припое

Растворяют 0,1—0,5 г пробы в колбе вместимостью 100 мл в 10 мл HNO_3 (1 : 1) и 6 мл концентрированной H_3PO_4. По окончании реакции кипятят несколько минут, разбавляют водой до 50 мл и еще раз нагревают до кипения. Снимают колбу с плиты, добавляют 0,2—0,4 г периодата калия и далее ведут определение тем же способом, что и в меди.

Определение в алюминии в виде перманганата

Растворяют 1 г пробы в стакане в 20 мл HNO_3 (1 : 1) и 6 мл концентрированной H_3PO_4. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и ведут далее определение, как в магнии.

Определение в титане в виде перманганата

Растворяют 0,2—1 г пробы в 40—200 мл H_2SO_4 (1 : 1) (если требуется, с добавкой концентрированной HF). По растворении добавляют 5 мл 30 %-ной H_2O_2, смывают стенки стакана и нагревают раствор до появления паров SO_3. После охлаждения разбавляют небольшим количеством воды, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухой стакан, отбирают 25,0 мл фильтрата в колбу вместимостью 300 мл, добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 4) и 2 мл концентрированной HNO_3, нагревают до кипения и добавляют 10 мл 5 %-ного раствора периодата калия [20 г KIO_4 растворены в 400 мл H_2SO_4 (1 : 4)]. Продолжают нагревание до появления фиолетового окрашивания, нагревают еще 2—3 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 530 нм по холостой пробе со всеми реактивами. Методика пригодна для проб, не содержащих хрома.

Определение в стали в виде перманганата с периодатом калия

Растворяют 0,2 г пробы в 35 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л). После окончания реакции для растворения карбидов добавляют по каплям концентрированную HNO_3, отгоняют оксиды азота кипячением. Если карбиды не растворились, нагревают далее до появления паров SO_3. Охлаждают раствор, добавляют 20 мл воды, 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до кипения. Добавляют 10 мл раствора периодата калия (5 г KIO_4 растворены в 100 мл 20 %-ной HNO_3), кипятят раствор 4 мин, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Для приготовления раствора сравнения часть основного раствора восстанавливают добавкой сухого нитрита натрия $NaNO_2$. Измеряют оптическую плотность при 530 нм одного раствора по другому.

Определение в стали в виде перманганата с персульфатом аммония

Растворяют 0,5 г пробы в 20 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л). Окисляют раствор добавкой по каплям HNO_3 (1 : 1) и отгоняют оксиды азота кипячением. Если остались нерастворимые карбиды, раствор выпаривают до появления паров SO_3. После охлаждения добавляют 80 мл воды, 10 мл 2 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и 2,5 г персульфата аммония и кипятят до разрушения избытка персульфата. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 530 нм по воде.

При определении Mn в высоколегированных сталях применяют большее количество персульфата аммония.

Определение в ваграночном шлаке в виде перманганата

Сплавляют 0,5 г пробы в платиновой чашке с 4 г карбоната натрия Na_2CO_3. После охлаждения осторожно растворяют плав в 30 мл концентрированной HCl с добавкой 100 мл горячей воды. Раствор выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 100 мл горячей воды с 20 мл концентрированной HCl, фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, промывают фильтр и разбавляют раствор до метки водой (основной раствор).

Отбирают 25,0 мл основного раствора в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 и 5 мл концентрированной HNO_3, упаривают раствор до густых белых паров SO_3. После охлаждения добавляют к остатку 20 мл смеси кислот и 20 мл 20 %-ной HNO_3, нагревают до кипения и окисляют добавкой 0,2 г периодата калия. Кипятят еще 6 мин. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 530 нм по холостой пробе, приготовленной без добавки периодата.

Определение в жаропрочных сплавах в виде перманганата

Растворяют 0,2—1,0 г пробы в стакане вместимостью 300 мл в 10—25 мл смеси концентрированной HCl и HNO_3 (3 : 1) при нагревании. Добав-

6*

ляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров SO_3. По охлаждении смывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание. Остаток растворяют в 50 мл горячей воды, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют аммиак (1 : 1) до появления осадка гидроксидов, который растворяют добавкой по каплям H_2SO_4 (1 : 1). Добавляют к раствору суспензию оксида цинка до выпадения осадка гидроксидов и появления белого осадка избытка оксида цинка. После охлаждения раствор доводят до метки, перемешивают и дают отстояться. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухую колбу вместимостью 250 мл, отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают 100,0 мл в стакан вместимостью 200—300 мл, добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4, 1,5 мл концентрированной H_3PO_4 и упаривают до объема ~50 мл.

Добавляют к раствору 0,5 г периодата калия, нагревают до кипения и выдерживают на водяной бане при 90 °C в течение 40—50 мин для развития окрашивания (окисление до MnO_4^-). После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 520—540 нм в кювете 2 или 5 см по воде.

Градуировочный график строят по раствору 0,02 мг/мл Mn(II) отбирая от 0,04 до 0,22 мг Mn(II) в 100 мл раствора.

Определение в ферросилиции в виде перманганата (до 1 %)

Растворяют 0,5—1,0 г пробы в платиновой чашке в 15—20 мл концентрированой HF и 20 мл концентрированной HNO_3, предварительно смочив навеску водой. Прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1 : 4) и выпаривают до паров SO_3. Смывают стенки чашки водой и повторяют выпаривание. По охлаждении добавляют 40—60 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Переводят раствор в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 8 мл концентрированной HNO_3, 3 мл концентрированной H_3PO_4 и 10 мл раствора $AgNO_3$ (2,5 г/л). Нагревают до кипения, добавляют 10 мл раствора персульфата аммония (150 г/л), кипятят и охлаждают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 525 нм.

Определение в ниобии с применением периодата калия

Растворяют 0,1 г пробы в платиновой чашке в 10 мл концентрированной HF при слабом нагревании, добавляя по каплям концентрированную HNO_3. По растворении добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают до появления паров SO_3. Прибавляют 1 г фторида аммония и содержимое чашки переводят в коническую колбу вместимостью 50 мл с небольшим количеством воды. Добавляют 100 мл воды, 20 мл раствора периодата калия [5 %-ный раствор, приготовленный в HNO_3 (1 : 4)] и кипятят 5—10 мин. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность через 20 мин при 530 нм в кювете 2 см по холостому раствору пробы (без добавки раствора периодата калия).

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг/мл Mn(II), отбирая его 1, 2, 5, 10 и 20 мл. Для холостой пробы берут 25 мл. Определяют 0,01 % и более с ошибкой ±0,005 %.

Окончить определение можно визуально. Для этого отбирают 20—50 мл раствора в цилиндр для колориметрирования. Во второй цилиндр наливают воду 20—50 мл. Из бюретки добавляют в цилиндр с водой 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до получения одинакового окрашивания

растворов. По расходу 0,1 н. раствора $KMnO_4$ вычисляют содержание Mn(II) в испытуемом растворе.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

В стали в виде перманганата

Растворяют 0,1 г стали в 10 мл смеси концентрированной HCl и HNO_3 (1 : 3), прибавляют к раствору 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл концентрированной H_3PO_4 и нагревают до прекращения выделения паров SO_3. После охлаждения добавляют 50 мл воды и 10 мл концентрированной HNO_3, нагревают до кипения, прибавляют ~0,5 г KIO_4 и кипятят 2—3 мин. Охлаждают раствор, переводят его в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 10 мг Mn(II) в 100 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 1 мг/мл Mn(II), отбирая от 5 до 10 мл раствора. Определяют от 9 до 62 % Mn с относительной ошибкой ±0,5 %.

Определение в рудах в виде перманганата

Навеску руды, содержащую 0,2—0,3 г Mn, растворяют в 10 мл концентрированной HCl, добавляя ее небольшими порциями. Нагревают в течение 5 мин и дают остыть. Осторожно добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4, выпаривают раствор до паров SO_3 и дают им выделяться 5 мин. После охлаждения добавляют 100 мл воды и перемешивают до растворения солей. Переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят водой до метки и перемешивают. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу и отбирают 50,0 мл фильтрата в стакан. Прибавляют 15 мл смеси концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 (1 : 1), доводят водой до 150 мл и добавляют 4 г периодата калия. Раствор кипятят 5 мин и выдерживают на теплой плите 45 мин. По охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 526 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 12,5 мг Mn(II) в 250 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 1,25 мг Mn(II) в 1 мл, отбирая его от 10,0 до 15,0 мл.

МЕДЬ

Реактивы и условия определения

Аммиак. Комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, в избытке NH_4OH; ε=120; λ=620 нм. Определяют до 1,2 мкг/мл. Мешают: Co(II), Ni(II), Mo(VI), V(V), W(VI), CN^-, цитраты, тартраты, SiO_3^{2-}, HPO_4^{2-} и все элементы, дающие осадки гидроксидов от действия аммиака.

Батокупроин. Величина pH 4÷6; ε=12000; λ=460 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция хлороформом. Мешают определению: Ag(I), Cd(II), Co(II), Hg(II), Sb(III), Sn(II), Fe(III). Не мешают: до 2 г Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат, тартрат; до 0,5 г Al(III), As(V), Cr(VI), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), V(V), W(VI), Zn(II).

Дикупраль. Среда слабокислая; λ=445 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстрагируют эфиром. Мешают окрашенные ионы.

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 5,7—9,2; $\varepsilon=16000$; $\lambda=436$ нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция хлороформом или четыреххлористым углеродом. Мешают: Ag(I), Co(II), Cr(III), Fe(III), Hg(II), Mn(II), Ni(II), V(V). Не мешают: до 2 г Cl^-, Br^-, I^-, F^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, оксалат, цитрат, тартрат, Mo(VI), Pb(II), Zn(II); до 1 г As(V), Cd(II), Sn(II), W(VI), Al(III).

Диэтилдитиокарбаминат свинца. Величина pH 3÷5; $\varepsilon=12000$; $\lambda=436$ нм. Определяют 1—20 мкг. Экстракция хлороформом. Мешают: Ni(II), Co(II), Mn(VII), Fe(III), Hg(II), Ag(I). Не мешают: до 2 г Cl^-, Br^-, I^-, цитрат, тартрат, оксалат, Mo(VI), Pb(II), Zn(II), Al(III), As(V), Cr(VI), W(VI), SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}.

Купризон (бициклогексанон — оксалилдигидразон). Величина pH 7,5÷9,5; $\varepsilon=16000$; $\lambda=595$ нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Ag(I), Co(II), Cr(III), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Sn(II), V(V), CN^-, тартраты, цитраты, оксалаты. Не мешают: Mn(II), Ti(IV), Mo(VI), Nb(V), Ta(V).

Купроин (2,2-дихинолил). Величина pH 5—6; $\varepsilon=6300$; $\lambda=546$ нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция хлороформом. Мешают: Ag(I), Cd(II), Co(II), Hg(II), Sb(III), Sn(II); >0,3 г Fe(III), >0,2 г SO_3^{2-}, PO_4^{3-} и оксалата. Не мешают: до 2 г Cl^-, Br^-, F^-, SO_4^{2-}, цитрат, тартрат; $\leqslant$0,5 г Al(III), As(V), Cr(VI), Mn(VII), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), V(V).

Неокупроин. Величина pH 4÷6; $\varepsilon=7600$; $\lambda=457$ нм. Определяют 1—10 мкг. Комплекс Cu(I) с неокупроином экстрагируют хлороформом. Мешают: Ag(I), Cd(II), Co(II), Hg(II), Sb(III), Sn(II), >0,3 г Fe(III), >0,2 г оксалата. Не мешают: $\leqslant$2 г Mn(VII), NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, цитрата, тартрата, $\leqslant$0,5 г Al(III), As(V), Cr(VI), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), V(V), W(VI), Zn(II).

Рубеановодородная кислота. Величина pH 5÷6; $\varepsilon=10000$; $\lambda=400$ или 650 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Ag(I), Co(II), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Sn(II), V(V), SO_3^{2-}, Al(III). Не мешают: $\leqslant$2 г Cl^-, Br^-, I^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат, оксалат, тартрат, W(VI), Pb(II), Mo(VI), Cd(II), As(V).

Определение Cu(II) в растворах

Определение купроином

В делительную воронку к 20,0 мл нейтрального или слабокислого раствора добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (10 г растворены в 100 мл воды), 2,5 мл раствора ацетата натрия (20 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворены в 100 мл воды) и 1 мл раствора купроина (0,1 г реактива растворены в 100 мл абсолютного этанола). Через 1 мин добавляют 5 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Экстракцию с 5 мл хлороформа повторяют. Объединенные экстракты собирают в мерную колбу вместимостью 20 мл, добавляют 5 мл раствора гидрохинона (2 г гидрохинона растворены в 100 мл абсолютного этанола), разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 546 нм по хлороформу.

Определение неокупроином

В делительную воронку к 20,0 мл нейтрального или слабокислого раствора добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (10 г в 100 мл воды), 2,5 мл раствора ацетата натрия (40 г в 100 мл воды) и 1 мл раствора неокупроина (0,1 г реактива растворено в 100 мл абсолютного эталона). Через 1 мин добавляют 5,00 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Измеряют оптическую плотность хлороформенной фазы при 457 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Определение батокупроином

В делительную воронку к 20,0 мл нейтрального или слабокислого раствора добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (10 г в 100 мл воды), 2,5 мл раствора ацетата натрия (40 г в 100 мл воды) и 0,5 мл раствора батокупроина (0,1 г реактива растворена в 100 мл абсолютного этанола). Через 1 мин встряхивают с 5,00 мл хлороформа в течение 1 мин. Оптическую плотность хлороформенной фазы измеряют при 460 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Определение диэтилдитиокарбаминатом натрия

В делительную воронку к 20,0 мл нейтрального раствора добавляют 5 мл раствора цитрата аммония (20 г растворены в 100 мл воды), 5 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия (0,1 г реактива растворена в 100 мл воды) и 5,00 мл хлороформа. Хорошо встряхивают в течение 1 мин и после отделения измеряют оптическую плотность хлороформенной фазы при 436 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Определение диэтилдитиокарбаминатом свинца

В делительной воронке в 20,0 мл раствора устанавливают pH 8÷8,5 добавкой аммиака (1 : 1) или HCl (1 : 1). Добавляют 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе и хорошо встряхивают. Экстракцию повторяют с 5 мл раствора. Объединенные экстракты переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, в которой находится ~0,5 г безводного сульфата натрия, доводят хлороформом до метки и после перемешивания в течение 30 мин измеряют оптическую плотность при 436 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Раствор диэтилдитиокарбамината свинца

Растворяют 0,25 г ацетата свинца в воде, добавляют 0,5 г тартрата калия — натрия и делают раствор щелочным добавкой по каплям 1 н. раствора NaOH. Добавляют 5 мл 10%-ного раствора KCN, 10 мл 0,5%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия. Смесь экстрагируют тремя порциями хлороформа по 100 мл, хлороформенный экстракт промывают тремя порциями воды по 50 мл, фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу вместимостью 500 мл и хлороформом доводят до метки.

Раствор сохраняют в склянке темного стекла; 25 мл этого раствора могут экстрагировать 0,4—0,5 г Cu(II).

Определение купризоном

К 25,0 мл раствора добавляют 10 мл раствора цитрата аммония, раствор должен иметь pH 8÷9. Добавляют 5 мл раствора купризона и в мерной колбе вместимостью 50 мл доводят до метки. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 590 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Раствор цитрат аммония. Растворяют 75 г лимонной кислоты в 100 мл воды. Добавляют к раствору осторожно малыми порциями 95 мл концентрированного аммиака и разбавляют до 250 мл водой.

Раствор купризон. Растворяют 0,5 г купризона (бициклогексанон — оксалилгидразона) в 100 мл смеси этанола с водой (1 : 1).

Определение рубеановодородной кислотой

К 10,0 мл испытуемого раствора добавляют 2 мл ацетатного буферного раствора, 0,5 мл раствора рубеановодородной кислоты и доводят объем водой до 25 мл в мерной колбе. Измеряют оптическую плотность при 400 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Ацетатный буферный раствор. Растворяют 100 г ацетата аммония в смеси 100 мл ледяной уксусной кислоты и 50 мл воды.

Раствор рубеановодородной кислоты. Растворяют 0,1 г реактива в 100 мл этанола.

Примеры определений меди

Определение в железных и марганцевых рудах и карбонатах дикупралем

Железные руды растворяют в 20 мл смеси концентрированных $HClO_4$ и H_3PO_4 (1 : 1) при нагревании. После охлаждения разбавляют 50 мл воды, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Марганцевые руды сначала растворяют в 10 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха, затем добавляют 10 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают, пока не начнет появляться бурый осадок двуокиси марганца. Разбавляют 50 мл воды и добавляют 2 капли 30 %-ной H_2O_2, появившийся осадок растворяется. Избыток H_2O_2 разрушают кипячением, по охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Карбонаты растворяют в концентрированной HNO_3, которую добавляют малыми порциями. В конечном растворе избыток кислоты должен составлять ≤2 мл. Закрывают стакан стеклом, кипятят раствор, по охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 25—100 мл и разбавляют до метки.

Для определения меди отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 6 мл 70 %-ной $HClO_4$ и 3 мл 85 %-ной H_3PO_4, 25 мл этанола или метанола, 3 мл 3 %-ного раствора дикупраля в этаноле и разбавляют до метки. Измерения оптической плотности проводят через 10—60 мин при 445 нм по холостой пробе, которая обрабатывается таким же образом без добавки раствора дикупраля.

Определение в рудах диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 1—2 г тонкорастертой пробы в 10—20 мл царской водки. Дважды выпаривают с концентрированной HCl досуха. Остаток растворяют в 10—20 мл концентрированой HCl и 100 мл горячей воды. Фильтруют раствор через фильтр синяя лента, промывают 1 %-ным раствором HCl и горячей водой. Фильтр с остатком сушат в платиновом тигле, озоляют, выпаривают с концентрированной HF и H_2SO_4 и сплавляют остаток с небольшим количеством бисульфата калия. Плав растворяют в HCl (1 : 1), объединяют с первичным фильтратом, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 50,0—100,0 мл раствора в делительную воронку, добавляют 10 мл 30 %-ного раствора винной кислоты и концентрированного

аммиака до установления pH 8. Добавляют 25 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца, встряхивают 2 мин и после разделения фильтруют хлороформенную фазу через сухой фильтр. Измеряют оптическую плотность при 430 нм по холостой пробе со всеми реактивами.

Раствор диэтилдитиокарбамината свинца (см. с. 87).

Определение в рудах диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 1—2 г пробы в царской водке, как описано выше, отделяют SiO_2 и в мерной колбе вместимостью 250 мл разбавляют до метки. Отбирают 20,0 мл в делительную воронку, добавляют 15 мл 0,25 М раствора ЭДТА и концентрированного аммиака до появления красной окраски, вызванной образованием Fe(III)-ЭДТА-комплекса. Добавляют избыток аммиака 2 капли, разбавляют до 200 мл водой, добавляют 2 мл 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и экстрагируют 3 мин с 15 мл четыреххлористого углерода. Экстракт опускают в мерную колбу вместимостью 50 мл, экстракцию повторяют, объединенные экстракты доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 430 нм по хлороформу.

При построении градуировочного графика к порциям стандартного раствора Cu(II) добавлят по 1 мл 5 %-ного раствора $FeCl_3$ и 5 мл 0,25 М раствора ЭДТА.

Определение в рудах и концентратах в виде аммиачного комплекса

Растворяют 0,2—1 г пробы в 10—20 мл царской водки и выпаривают на песчаной бане досуха. Остаток растворяют в 10 мл концентрированной HCl, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до ~150 мл. Добавляют концентрированный аммиак до появления осадка гидроксидов, затем еще 50 мл избытка аммиака и разбавляют до метки. Фильтруют часть отстоявшегося раствора через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата, и измеряют оптическую плотность при 620 нм по воде.

Эта методика особенно пригодна для быстрого определения меди. Определению не мешают: Fe(III), Cl^-, NO_3^- и SO_4^{2-} если концентрация их в растворе ≤1 М. Определение можно проводить также после разложения пробы в смеси HNO_3 и H_2SO_4. В конечном растворе содержание концентрированной H_2SO_4 не должно превышать 5 мл.

Определение в рудах рубеановодородой кислотой

Сплавляют 0,25—1 г пробы 40 мин точно с 5 г буры, следя за тем, чтобы плав не поднимался высоко на стенки тигля. После охлаждения плав растворяют в стакане вместимостью 400 мл в 200 мл HNO_3 (1 : 9) при нагревании. Если раствор мутный, добавляют несколько капель 3 %-ного раствора H_2O_2 и кипятят до разрушения избытка H_2O_2. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают и разбавляют до метки.

Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 3 н. раствора NaOH, 30 мл буферного раствора pH 3,7÷3,8, 40 мл раствора рубеановодородной кислоты и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 650 нм по воде.

Растворы

Буферный раствор, pH 3,7 : 3,8. Растворяют 120 г ацетата натрия (трехводного) в воде, добавляют 300 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой.

Рубеановодородная кислота. Растворяют 0,1 г рубеановодородной кислоты в 20 мл 96 %-ного этанола, добавляют 0,2 г

гуммиарабика и разбавляют до 100 мл этанолом. Раствор хранят в склянке из темного стекла; действие его проверяют каждые 3 дня.

Определение в алюминиевых сплавах диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 2 г пробы в 100 мл 25 %-ного раствора NaOH, который добавляют малыми порциями. Осторожно прибавляют к раствору 100 мл смеси равных объемов HCl (1 : 1), HNO_3 (1 : 1) и 20 мл H_2SO_4 (1 : 1). Нагревают до выделения паров SO_3 и выпаривают 10 мин. После охлаждения разбавляют водой до 300 мл и кипятят. Раствор фильтруют через двойной фильтр белая лента и промывают осадок 1 %-ным раствором H_2SO_4. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки.

Отбирают аликвотную часть 10,0—25,0 мл в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 25 мл воды, 10 мл 40 %-ного раствора винной кислоты, 3 капли 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и нейтрализуют раствор добавкой по каплям аммиака (1 : 1) до появления розового окрашивания; pH раствора 8,5÷9. Добавляют точно 25,0 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца и встряхивают 5 мин. Хлороформенный экстракт фильтруют через складчатый фильтр и измеряют оптическую плотность при 435 нм для области от 0,005 до 0,20 % или при 470 нм для области от 0,20 до 1,0 %.

Строят два градуировочных графика: для области от 0,005 до 0,20 % по стандартным растворам от 0,01 до 0,15 мкг Cu(II), измеряют при 435 нм; для области от 0,20 до 1,0 % по серии растворов от 0,25 до 2,0 мкг Cu(II), оптическую плотность измеряют при 470 нм.

По этой методике можно определять медь во всех сплавах алюминия и в чистом алюминии. При содержании кремния <0,2 % раствор без выпаривания до паров SO_3 переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл. При содержании кремния более 2 % фильтр с SiO_2 озоляют в платиновом тигле и прокаливают при 600—800 °С. Добавляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 1), несколько миллилитров концентрированной HF и по каплям концентрированную HNO_3. Нагревают до белых паров, после охлаждения остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды и добавляют к главному фильтрату.

Определение в цинке диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 2 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до малого объема. По охлаждении осторожно разбавляют водой, снова охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл. После разбавления до метки и перемешивания отбирают пипеткой аликвотную часть 5,0—25,0 мл в делительную воронку вместимостью 250 мл и ведут далее определение, как в алюминиевом сплаве. При нейтрализации применяют бо́льшее количество аммиака, чтобы Zn(II) перевести в аммиачный комплекс.

Определение в сурьме диэтилдитиокарбаминатом свинца.

Растворяют 1 г сурьмы в 30 мл концентрированной HCl, насыщенной бромом, в стакане вместимостью 400 мл. Затем добавляют 5 мл 3 %-ного раствора H_2O_2. Если растворение не полное, добавляют еще HCl, насыщенной бромом. Выпаривают раствор до 4—5 мл (при этом сурьма улетучивается в виде $SbBr_3$). Добавляют 10 мл 40 %-ного раствора винной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают пипеткой соответствующую аликвотную часть в делительную воронку, добавляют 25 мл воды, 5 мл раствора винной кислоты и ведут далее определение Cu(II), как в алюминиевых сплавах

Определение в свинце диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 1 г свинца в 10 мл 40 %-ного раствора винной кислоты и 10 мл HNO_3 (1 : 1). После отгона оксидов азота кипячением раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и проводят определение так же, как в сурьме.

Определение в сплавах никеля диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 1—2 г пробы в 30 мл концентрированной HCl или в 30 мл концентрированной HCl с 5—10 мл концентрированной HNO_3 (в зависимости от состава сплава). Раствор упаривают до малого объема, переводят в мерную колбу и разбавляют до метки водой. Отбирают пипеткой 10,0—25,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 50 %-ного раствора винной кислоты и далее ведут определение, так же как в алюминиевом сплаве.

Определение в никеле диэтилдитиокарбаминатом свинца

Растворяют 0,5—1 г пробы в 10 мл HNO_3 (1 : 1), выпаривают до малого объема и переводят в делительную воронку вместимостью 150 мл. Разбавляют водой до 20—30 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) и делают слабокислым добавкой по каплям HNO_3 (1 : 1). Добавляют 10 мл буферного раствора (смесь равных объемов 1 н. раствора ацетата натрия и 1 н. уксусной кислоты) и 25 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца и далее ведут определение, так же, как в алюминиевом сплаве.

Определение в титане диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 0,5 г пробы в 4 мл H_2SO_4 (1 : 1), окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и нагревают до паров SO_3. По охлаждении разбавляют до ~45 мл и добавляют 5 мл 50 %-ного раствора лимонной кислоты. Нейтрализуют аммиаком (1:1) и добавляют небольшой избыток его. По охлаждении добавляют 10 мл 0,1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и дают 5 мин постоять. Добавляют 8 мл концентрированной H_2SO_4, переводят в делительную воронку вместимостью 150 мл, разбавляют до ~80 мл водой, добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают в течение 30 с. После разделения слоев помещают хлороформенную фазу в мерную колбу вместимостью 50 мл, в которой находится ~1 г безводного сульфата натрия. Экстракцию повторяют с 10 мл хлороформа. Экстракт переводят в мерную колбу, разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 435 нм по хлороформу. При содержании Cu>0,01 % берут меньшую навеску.

Определение в вольфраме и вольфрамовых сплавах диэтилдитиокарбаминатом свинца

Готовят основной раствор анализируемой пробы вольфрама (см. с. 60). Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 40 %-ного раствора винной кислоты и 3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина. Добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления розового окрашивания, затем 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе и встряхивают 5 мин. После отделения органической фазы экстракцию повторяют с 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината свинца. Оба экстракта собирают в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят хлороформом до метки и фильтруют через сухой складчатый фильтр в подходящую кювету. Измеряют оптическую плотность при 420 или 470 нм по холостой пробе.

Для определения в сплавах W — Fe, W — Ni, W — Cu, W — Co

растворяют 1 г пробы, как и металлического W, переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки (основной раствор). Отбирают аликвот, содержащий 0,06—0,1 мг Cu(II), переводят его в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки и далее ведут определение, так же как в металлическом W.

Определение в стали в виде аммиачного комплекса

Растворяют 3 г пробы при умеренном нагревании в 100 мл H_2SO_4 (1 : 9) без доступа воздуха (с водяным запором). После растворения быстро фильтруют раствор и промывают осадок холодной водой. Фильтр с остатком меди озоляют в кварцевом тигле, закрывают тигель крышкой и растворяют содержимое тигля в 10 мл царской водки. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 25 мл концентрированного аммиака и разбавляют до метки водой. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухой стакан и измеряют оптическую плотность при 620 нм по воде.

Определение в стали диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 0,5 г пробы в 20 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л), окисляют раствор добавкой 5 мл HNO_3 (1 : 1) и отгоняют оксиды азота кипячением. Если остались нерастворимые карбиды, нагревают раствор до паров SO_3. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки (основной раствор).

Для приготовления раствора пробы в мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают 10,0 мл основного раствора, добавляют 10 мл раствора цитрата аммония (500 г лимонной кислоты растворяют в 500 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л), 20 мл концентрированного аммиака и 10 мл раствора гуммиарабика (12,5 г гуммиарабика растворяют в 300 мл воды и разбавляют до 500 мл) и разбавляют до объема ~80 мл. После перемешивания добавляют 10 мл 0,2 %-ного раствора ДДТК-Na, доводят до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора сравнения отбирают 10,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл раствора цитрата аммония, 20 мл концентрированного аммиака, 10 мл раствора гуммиарабика и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 435 нм одного раствора по другому. При содержании 4 % Ni добавляют 30 мл концентрированного аммиака.

Определение в стали дикупралем

Растворяют 0,1 г пробы при нагревании в мерной колбе вместимостью 100 мл в 10 мл смеси кислот (с 850 мл воды смешивают 100 мл концентрированной H_2SO_4 и 50 мл концентрированной HNO_3). Некоторые легированные стали лучше растворять в 10 мл концентрированной HNO_3. Отгоняют кипячением оксиды азота и упаривают раствор до объема 3—5 мл. После охлаждения разбавляют до метки и перемешивают. Если раствор оказался не совсем прозрачным, его фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 40 мл этанольно-кислотной смеси и хорошо перемешивают, добавляют 5 мл раствора дикупраля, разбавляют до метки и снова перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 445 нм по холостой пробе.

Определению мешает Se. Влияние окрашенных ионов [например, Cr(III)] устраняют применением поправочной диаграммы.

Растворы

Этанольно-кислотная смесь. Смешивают 200 мл воды, 25 мл концентрированной H_2SO_4, 75 мл 85 %-ной H_3PO_4 и 700 мл этанола.

Дикупраль, 0,01 М раствор. Растворяют 2,9651 г тетраэтилтиурамидсульфида в 1 л 96 %-ного этанола.

Определение в стали купризоном

Растворяют 2 г пробы в 20 мл смеси кислот в стакане вместимостью 250 мл. Отгоняют оксиды азота кипячением, добавляют к раствору 30 мл концентрированного аммиака и перемешивают 2—3 мин. Раствор и осадок переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Раствор отфильтровывают через сухой фильтр белая лента и отбирают 25,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенолфталеина, затем HCl (1 : 9) до исчезновения окрашивания индикатора. Добавляют 20 мл раствора купризона и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 595 нм в кювете 5 см по холостой пробе.

При содержании меди >0,02 % растворяют 0,5 г пробы в 10 мл смеси кислот; прибавляют 10 мл концентриованного аммиака. Для сталей, содержащих >0,5 % Ni, перед нейтрализацией HCl (1 : 9) добавляют 5 мл 25 %-ного раствора лимонной кислоты. Если в пробе содержится хром, после растворения пробы проводят выпаривание раствора $HClO_4$ до белых паров.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 200 мл концентрированной HCl, 50 мл концентрированной HNO_3 и 50 мл воды.

Купризон. Растворяют 0,1 г купризона в 20 мл этанола (1 : 1) при нагревании и разбавляют до 200 мл водой.

Определение в стали купроином

Растворяют 0,5 г пробы в 10 мл смеси кислот при нагревании в стакане вместимостью 250 мл. Добавляют 2 мл концентрированной HNO_3 для окисления и выпаривают раствор до появления белых паров. После охлаждения разбавляют водой до объема ~30 мл и нагревают до растворения солей. При охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки и перемешивают.

Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 1 г солянокислого гидроксиламина и нагревают 5 мин на кипящей водяной бане. Быстро охлаждают до 20 °C, добавляют 10 мл раствора цитрата аммония и переводят малым количеством воды в делительную воронку вместимостью 50 мл. После этого без замедлений добавляют 10 мл пентанольного раствора купроина, встряхивают 1 мин и после разделения слоев отделяют водную фазу. Слой пентанола фильтруют через сухой мягкий фильтр в кювету и измеряют оптическую плотность при 550 нм по воде.

Градуировочный график строят с добавкой 0,5 г чистого железа к каждой порции стандартного раствора Cu(II) и далее ведут обработку, как описано в ходе анализа.

При содержании меди >0,1 % берут навеску 0,1 г. При необходимости навеску можно растворить в соляной кислоте, но позднее HCl должна быть удалена выпариванием. Если образец содержит >0,01 г W, необходимо добавлять еще 1 мл концентрированной H_3PO_4 на каждый 0,01 г W до выпаривания раствора. После восстановления раствора гидроксиламином до экстракции работу нужно осуществлять

по возможности быстро, чтобы избежать окисления и загрязнения экстракта. Одновременно рекомендуется готовить холостую пробу со всеми реактивами, отбирая 0,5 г чистого (без Cu) железа. Сравнения проводят по воде. Содержание Cu(II) определяют по разности оптических плотностей.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 с 600 мл воды, после охлаждения разбавляют до 1 л водой.

Цитрат аммония. Растворяют 500 г лимонной кислоты в 200 мл воды, осторожно добавляют 500 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Купроин. Растворяют 0,05 г 2,2′-дихинолила (купроина) в 100 мл пентанола.

Определение в стали неокупроином

Взвешивают такую навеску стали, чтобы в конечной аликвотной части содержалось 0,01—0,2 мг Cu(II). В стакан вместимостью 200 мл добавляют 5 мл концентрированной HCl, нагревают до прекращения реакции, добавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3 и кипятят до полного растворения карбидов и окисления железа. Выпаривают раствор до малого объема, чтобы удалить избыток кислот. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Для определения используют весь раствор или аликвотную часть с содержанием ~0,2 мг Cu(II); переводят его в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и 10 мл 30 %-ного раствора цитрата натрия. Устанавливают pH раствора на 4—6 по универсальной индикаторной бумажке добавкой 15 %-ного раствора аммиака; добавляют 10 мл раствора неокупроина и 10 мл хлороформа. Встряхивают в течение 30 с. После разделения спускают хлороформенную фазу в мерную колбу вместимостью 25 мл, которая содержит 3—4 мл этанола. Экстракцию повторяют с 5 мл хлороформа и присоединяют его к первому экстракту. Мерную колбу наполняют этанолом до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 455 нм по холостой пробе.

Большинство сталей растворимо в концентрированной HCl с добавкой концентрированной HNO_3. Co—Mo—W-стали растворяют в 5 мл концентрированной HCl, после окончания реакции добавляют несколько капель концентрированной HF, 2 мл H_2SO_4 (1:1), 1 мл H_3PO_4 (85 %-ной) и 2 мл $HClO_4$ (75 %-ной), выпаривают до паров и ведут далее анализ так, как описано выше.

Раствор неокупроина.

Растворяют 1 г неокупроина (2,9-диметил-1,10-фенантролина) в 100 мл этанола и разбавляют до 1 л этанолом.

Определение в ферротитане в виде аммиачного комплекса

Растворяют 1 г пробы в 30 мл H_2SO_4 (1:4), окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и упаривают до паров SO_3. По охлаждении разбавляют водой, нагревают до растворения солей, добавляют 40 мл концентрированного аммиака, кипятят 5 мин и охлаждают. Раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан. Измеряют оптическую плотность фильтрата при 620 нм по воде.

Определение в ниобиевых сплавах диэтилдитиофосфатом никеля

Растворяют 0,1 г сплава в 5 мл концентрированной HF, добавляя по каплям концентрированную HNO_3 до полного растворения сплава в платиновой чашке. Добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают до появления густых паров SO_3. По охлаждении добавляют в чашку 2 мл 30 %-ной H_2O_2, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Отбирают аликвот 5,0—10,0 мл в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 15 мл воды, 5,0 мл четыреххлористого углерода и 2 мл 0,001 М раствора диэтилдитиофосфата никеля. Раствор встряхивают 2—3 мин и после разделения слоев фильтруют органическую фазу через сухой фильтр в кювету 2 см. Оптическую плотность измеряют при 421 нм по холостой пробе с реактивами.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг/мл Cu(II), отбирая его от 0,1 до 1,0 мл, через 0,2 мл добавляя в каждую порцию 5 мл раствора подобного ниобиевого сплава (без Cu), с концентрацией 0,1 г в 100 мл, растворенного по приведенной прописи.

Раствор диэтилдитиофосфата никеля, 0,001 М

Растворяют при слабом нагревании 0,1072 г реактива в 100 мл воды, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в медно-ванадиевых кеках бицинхониновой кислотой

Обрабатывают 1 г кека при нагревании 5 мл концентрированной HNO_3, 30 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров SO_3. Обмывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание, пока останется ~10 мл раствора. По охлаждении разбавляют раствор до 100 мл, фильтруют через фильтр белая лента. Фильтр с остатком озоляют и сплавляют со смесью 2 г карбоната натрия и 1 г тетрабората натрия. Плав растворяют в воде с 15 мл H_2SO_4 (1:1) и объединяют с фильтратом, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают 10,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора гидроксиламина, 1 мл 50 %-ного раствора тартрата калия—натрия, нейтрализуют концентрированным аммиаком до pH 5 (по универсальной индикаторной бумажке), добавляют 5 мл аммонийно-ацетатного буферного раствора с pH 6, затем 5 мл 0,2 %-ного раствора бицинхониновой кислоты в 0,7 %-ном растворе едкого кали и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 560 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 0,30 мг Cu(II) в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,05 мг Cu(II) в 1 мл, отбирая его для области от 0,30 до 0,70 мг Cu(II) с интервалом в содержании Cu(II) 0,05 мг.

Определение в медных сплавах в виде аммиачного комплекса

Растворяют 1 г сплава в 25 мл HNO_3 (1:1) при нагревании. Раствор упаривают до ~10 мл, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают микропипеткой 1,00—2,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл концентриро-

ванного аммиака и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 610 нм по раствору, содержащему 10 мг Cu(II) в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 1 мг/мл Cu(II), отбирая от 1,00 до 2,00 мл его через каждые 0,20 мл. Обрабатывают их, как и раствор образца, в мерной колбе вместимостью 100 мл по выше описанному. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 10 мг Cu(II) в 50 мл. Определяют до 94 % меди с относительной ошибкой ±0,2 %.

Определение в латунях и бронзах в виде перхлората

Растворяют 1,55 г сплава в 20 мл HNO_3 (1 : 1), добавляют 10 мл 60 %-ной $HClO_4$, нагревают до появления паров хлорной кислоты и дают им выделяться несколько минут. По охлаждении добавляют 50 мл воды и кипятят для удаления хлора. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 870 нм по раствору, содержащему 1,500 г меди в 100 мл.

Градуировочный график строят по навескам металлической меди (≥99,99 %), отбирая навески 1,500, 1,510 и 1,550 г, проводят их через все стадии анализа. Раствором сравнения служит раствор с навеской 1,550 г.

Определению не мешают: Co, Fe, Cr и Ni, если содержание каждого из них <4 %. Относительная ошибка определения составляет ±1,5 %.

МОЛИБДЕН

Реактивы и условия определения

Дитиол (толуол-3,4-дитиол). Среда слабокислая; ε=21000; λ=440 нм или ε=23000 при λ=670÷680 нм. Экстракция изоамилацетатом. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Sn(II) и W(VI), а также Ag(I), As(III), Bi(III), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Pd(II), Sb(III), NO_3^-. Мешающее влияние этих элементов устраняют добавлением лимонной кислоты. Не мешают: до 10 мкг Cl^-, F^-, цитрат, тартрат, оксалат, Al(III), Ba(II), Ca(II), Ce(IV), Co(II), Cr(III), Mn(II), Nb(V), Ni(II), Pb(II), Ti(IV), U(VI), V(V), Zn(II), Zr(IV).

Пероксид водорода. Среда 1—2 н. $HClO_4$; λ=368 нм. Определяют от 10 до 90 % с относительной ошибкой ±0,1—1,0 %. Мешают: Fe(III), Ti(IV), W(VI), F^-, Cr(VI), V(V).

Роданид. Среда кислая; ε=15300; λ=475 нм. Определяют до 0,04 мкг. Экстракция изоамиловым спиртом. Мешают: Cr(III), Pt(IV), Re(IV), Ti(IV), U(VI), W(VI), V(V).

Тиогликолевая кислота. Среда HCl; pH 1,0÷2,7; в HNO_3 pH 0,2÷÷2,7; в H_2SO_4 pH 1,3÷2,7; в H_3PO_4 pH 2,0÷2,7; ε=2340; λ=365 или 460 нм. Определяют до 1 мкг. Мешают: Bi(III) и Cd(II). Экстрагируют бутанолом.

Фенилфлуорон. Среда pH 2,0÷2,5; ε=24000; λ=510 нм. Определяют 1—10 мкг.

Определение Mo(VI) в растворах

Определение дитиолом

В делительную воронку вместимостью 100 мл отбирают 20,0 мл анализируемого раствора, в котором молибден находится в виде молибдата

[Mo(VI)]. Добавляют 8 мл H_2SO_4 (1 : 3) и 5 капель концентрированной H_3PO_4, смесь разбавляют до объема ~40 мл и добавляют 3 мл раствора дитиола. Через 10 мин добавляют 20,0 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. После отделения измеряют оптическую плотность органической фазы при 670 нм в кювете 2 см по хлороформу.

Раствор дитиола

Растворяют 0,2 г дитиола и 1 г тиогликолевой кислоты в смеси 3 мл 32 %-ного раствора NaOH и 100 мл воды. Раствор безгранично устойчив при хранении в холодильнике и темноте.

Определение фенилфлуороном

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 20,0 мл раствора молибдата [Mo(VI)]. Добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл раствора желатина (0,5 г в 100 мл воды), 3 мл раствора фенилфлуорона, 5 мл этанола и разбавляют водой до метки; pH раствора должен быть 2,0—2,5. Измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами.

Раствор фенилфлуорона

Растворяют 50 мг фенилфлуорона в смеси 210 мл абсолютного этанола, 12 мл воды и 2 мл концентрированной H_2SO_4, затем разбавляют этанолом до 250 мл.

Примеры определений молибдена

В рудах роданидом или дитиолом

Растворяют 0,1—0,25 г тонко растертой пробы в стакане вместимостью 100 мл в 10 мл царской водки и выпаривают почти досуха. Добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления густых паров SO_3, добавляют несколько миллилитров воды и снова выпаривают. Остаток растворяют в 20 мл воды при нагревании, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки.

Для определения с роданидом отбирают пипеткой 5,0—20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 12 мл H_2SO_4 (1 : 2), 3 мл 2 %-ного раствора сульфата меди (катализатор), перемешивают и добавляют 10 мл 10 %-ного раствора тиомочевины. Дают стоять 5 мин, добавляют 2,5 мл 25 %-ного раствора роданида аммония, доводят до метки и хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 440 нм.

Для определения с дитиолом отбирают пипеткой 1,00—20,0 мл раствора с содержанием до 10 мкг Mo(VI) в делительную воронку со сточной трубкой и разбавляют водой до 20 мл. Добавляют 10 мл концентрированной HCl и 1 мл 50 %-ного свежеприготовленного раствора иодида калия, после перемешивания дают стоять 10 мин. Возникшую бурую окраску иода устраняют добавкой по каплям 10 %-ного свежеприготовленного раствора тиосульфата натрия. Добавляют 1 мл 50 %-ного раствора винной кислоты, встряхивают и добавляют 2 мл раствора дитиола и снова хорошо встряхивают. Через 10 мин добавляют 5 мл уксусноизоамилового эфира и встряхивают 1 мин. Отделяют органическую фазу и измеряют оптическую плотность при 680 нм.

Если в пробе содержится W, добавляют 2—3-кратный избыток раствора винной кислоты (обычно 1 мл 10 %-ного раствора).

Определение в шеелите роданидом

Сплавляют от 0,2 до 2 г тонко растертой пробы в железном тигле с 15 г едкого натра и выщелачивают плав в 80 мл воды в стакане вместимостью 250 мл при нагревании почти до кипения. Когда тигель освободится от плава, его вынимают и промывают горячим 0,5 %-ным раствором NaOH. Осадок отфильтровывают и хорошо промывают горячим 0,5 %-ным раствором NaOH. По охлаждении фильтрат переводят в мерную колбу подходящей вместимости, чтобы пипеткой можно было отобрать аликвотную часть, содержащую 0,05—0,5 мг молибдата. Если проба содержит более 7 мг вольфрама, отбирают аликвот 5,0 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 30 %-ного раствора цитрата аммония. Если WO_4^{2-} меньше 7 мг, отобранную аликвотную часть разбавляют до 10 мл. Добавляют при постоянном размешивании 32 мл HCl (1 : 2,4), 3 мл 25 %-ного раствора роданида аммония, 3 мл 50 %-ного раствора иодида калия и 2 мл 1 %-ного раствора сульфита натрия. Разбавляют до метки и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 460 нм по холостой пробе.

Определение в минералах роданидом

Сплавляют 0,5 г пробы с 3 г карбоната натрия. Растворяют плав в 25 мл горячей воды с несколькими каплями этанола. Фильтруют и промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют до ~75 мл, перемешивают, добавляют 0,2 мл раствора хлорида сурьмы (коллектор) и в течение 5—10 мин быстро пропускают сероводород. Затем нагревают раствор почти до кипения, пропуская H_2S. Нагревание прекращают и еще 10 мин медленно пропускают H_2S. Оставляют стоять на ночь, на следующий день фильтруют через малый фарфоровый фильтрующий тигель и промывают 3—4 раза 0,5 мл HCl (1 : 10), насыщенной H_2S. Промывают осадок водой и растворяют его в тигле в 1 мл 4 %-ного раствора NaOH с отсасыванием и промывают водой. Добавляют 2 мл бромной воды и нагревают до 80—90 °С в течение 1 ч, чтобы окислить сульфиды. Затем добавляют по каплям концентрированную HCl до появления желтой окраски раствора от свободного брома; добавляют избыток HCl (1,5 мл), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть с 1—2 мг молибдата переводят в делительную воронку, добавляют 0,2 мл 1 %-ного раствора сульфата железа (II) — аммония в H_2SO_4 (1 : 170), 0,5 мл 10 %-ного раствора роданида калия и 0,5 мл 10 %-ного раствора хлорида олова (II) в HCl (1 : 10), перемешивают и добавляют точно 5,00 мл изопропилового эфира. Встряхивают 30 с, после разделения переводят органическую фазу в кювету и измеряют оптическую плотность при 460 или 475 нм.

Раствор хлорида сурьмы

Готовят 1 %-ный раствор хлорида сурьмы (III) в HCl (1 : 2). Добавляют к нему насыщенный раствор бромата калия до появления желтого окрашивания свободного брома и кипятят, чтобы отогнать бром.

Определение Mo и W в ниобии дитиолом

Растворяют 0,5 г пробы в 10 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 3 г гидросульфата аммония $(NH_4)HSO_4$ в колбе вместимостью 125 мл при нагревании. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, смывая колбу H_2SO_4 (1 : 2), и этой же кислотой разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть 10,0 15,0 мл в колбу вместимостью 125 мл и нагревают до паров SO_3. По охлаждении добавляют 15 мл HCl (1 : 2), 10 капель концентрированной HF

и 12 капель 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, переводят раствор малым количеством воды в делительную воронку вместимостью 100 мл. Добавляют 10 мл раствора дитиола, встряхивают и затем еще в течение 15 мин взбалтывают спокойно. Добавляют 20 мл четыреххлористого углерода и встряхивают 2 мин. Спускают после отстаивания органическую фазу в сухую мерную колбу вместимостью 50 мл. К водной фазе добавляют 10 мл четыреххлористого углерода и встряхивают 1 мин. После разделения вливают экстракт в ту же колбу. Водную фазу сохраняют для определения вольфрама.

Для определения молибдена экстракт в мерной колбе разбавляют четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптическую плотность при 680 нм в кювете 1—2 см по четыреххлористому углероду.

Для определения содержания W водную фазу нагревают до выделения паров SO_3. Добавляют 10 капель концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до паров SO_3. По охлаждении добавляют 25 мл раствора сульфата Ti(III), 20 мл концентрированной HCl и 10 капель концентрированной HF. Дают раствору стоять 5 мин на водяной бане при 80—90 °С, добавляют 10 мл раствора дитиола и 10 капель концентрированной HF, нагревают еще 15 мин и перемешивают. Добавляют еще 10 капель концентрированной HF и снимают с бани. После охлаждения переводят раствор в делительную воронку и смывают стакан 3 мл четыреххлористого углерода, добавляют еще 7 мл четыреххлористого углерода и втряхивают 2 мин. После разделения переводят органическую фазу в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл, а водную встряхивают с 5 мл четыреххлористого углерода. Экстракты объединяют и доводят четыреххлористым углеродом до метки. Измеряют оптическую плотность при 640 нм в кювете 1—2 см по четыреххлористому углероду, содержащему экстракт из параллельной холостой пробы со всеми реактивами. Солянокислый гидроксиламин и тиогликолевая кислота добавляются для восстановления мешающих элементов и стабилизации реагента. Молибдат при этом не восстанавливается. Вольфрам при нагревании восстанавливается титаном (III) до W(V).

При определении 50 мкг Mo или W не мешают: по 1 мг Fe(III), Ni(II), Cr(III), V(V), Al(III) и Co(II). Мешают большие количества Cu(II), однако медь в ниобии практически не встречается.

Растворы

Раствор сернокислого титана (III). Растворяют 1 г металлического титана в мерной колбе вместимостью 250 мл в 200 мл H_2SO_4 (1 : 7). Раствор кипятят, охлаждают, разбавляют водой до метки.

Раствор дитиола. Растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л 20 г едкого натра в 500 мл воды. После охлаждения растворяют в них 5 г дитиола; если растворение плохое, раствор нагревают до 35 °С. Добавляют 10 мл тиогликолевой кислоты и разбавляют водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в холодильнике.

Определение в титановых сплавах роданидом

Растворяют 0,1—0,2 г сплава в 40 мл царской водки в колбе вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до появления белых паров SO_3. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 35 мл смеси кислот (1450 мл воды, 400 мл концентрированной H_2SO_4 и 100 мл концентрированной HCl), 1 мл 1 %-ного раствора сульфата меди (II) и 5 мл 10 %-ного раствора тиомочевины. Перемешивают, добавляют 2 мл 50 % раствора роданида

калия, через 5—10 мин разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе с реактивами.

Этой методикой определяют Mo в сплавах, которые могут содержать до 50 % Ti, 50 % W, 90 % Fe, 90 % Ni, 50 % Nb, 20 % Cr или 5 % Cu. Если в сплаве содержится W, необходимо после растворения сульфатов добавить 10 мл 30 %-ного раствора цитрата аммония и 50 мл воды. Если раствор после разбавления в мерной колбе стал мутным, то часть его отфильтровывают и отбирают 10,0 мл фильтрата для анализа.

Определение в железоникелевых сплавах тиогликолевой кислотой

Растворяют 0,5 г пробы в 15 мл HCl (1 : 1) с добавлением 1 мл концентрированной HNO_3, упаривают до половины объема, добавляют еще 10 мл HCl (1 : 1) и снова упаривают до половины объема. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и осаждают при нагревании (гидроксиды Fe, Ni, Bi, Co и Cr) избытком 25 %-ного раствора NaOH. Колбу с осадком оставляют стоять в тепле, затем после охлаждения разбавляют до метки. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтрат в сухой стакан, и отбирают аликвотную часть фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл. Устанавливают pH 1÷3 добавкой HCl (1 : 1), добавляют 5 мл 4 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность через 30 мин при 365 нм по холостой пробе.

Комплекс тиогликолевой кислоты с Mo(VI) устойчив несколько дней.

Определение в титане роданидом

П р и с о д е р ж а н и и Mo о т 0,01 д о 0,2 %. Растворяют 0,5 г пробы в 60 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании. Окисляют раствор добавлением по каплям концентрированной HNO_3 (незначительный избыток) и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения разбавляют водой до объема ~20 мл. Если требуется, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют H_2SO_4 (1 : 1) до метки. Отбирают 20,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 1), 15 мл бутанола, 2 мл раствора сульфата железа (II), 1 мл 25 %-ного раствора роданида калия и 5 мл раствора $SnCl_2$, разбавляют до метки H_2SO_4 (1 : 1), через 5 мин измеряют оптическую плотность при 460 нм по холостой пробе с реактивами.

П р и с о д е р ж а н и и Mo о т 2 д о 8 %. Растворяют 0,1 г пробы в 30 мл H_2SO_4 (1 : 4) и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. После охлаждения разбавляют до метки H_2SO_4 (1 : 1), отбирают 10,0 мл раствора и ведут далее определение так же, как описано выше.

При содержании Mo<0,1 % измерения оптической плотности после разбавления до метки проводят через 15 мин.

Р а с т в о р ы

Р а с т в о р с у л ь ф а т а ж е л е з а (II). Растворяют 4,9 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 25 мл H_2SO_4 (1: 4) и разбавляют до 1 л водой.

Р а с т в о р х л о р и д а о л о в а (II). Растворяют 35 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в 25 мл концентрированной HCl, добавляют 30 мл воды и разбавляют HCl (1 : 1) до 100 мл.

Определение в ферровольфраме роданидом

Сплавляют 1 г пробы в железном тигле с 8 г пероксида натрия. Выщелачивают плав водой, кипятят раствор, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр. Отбирают 20,0 мл фильтрата, добавляют 2 г тартрата натрия-калия, после их растворения добавляют 10 мл 10 %-ного раствора роданида калия и 10 мл раствора $SnCl_2$ (100 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворены в 100 мл концентрированной HCl и разбавлены водой до 1 л). Измеряют оптическую плотность через 10 мин при 470 нм по воде.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в сплавах и концентратах роданидом

С п л а в ы. Растворяют 0,2 г пробы в смеси 20 мл HCl (1 : 1), 10 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл концентрированной H_3PO_4. После растворения дважды выпаривают с 5 мл концентрированной H_2SO_4 до паров SO_3. По охлаждении остаток растворяют в 30—40 мл горячей воды и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл, и разбавляют до метки.

Отбирают 20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (с 1450 мл воды смешаны 400 мл концентрированной H_2SO_4 и 100 мл концентрированной HCl), 1 мл 1 %-ного раствора сульфата меди (катализатор), 15 мл 5 %-ного раствора тиомочевины [для восстановления Mo (VI) до Mo(V)], 2 мл 50 %-ного раствора роданида калия и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность через 1 ч при 508 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1 мг Mo(VI) в 100 мл.

К о н ц е н т р а т ы. Сплавляют 0,2 г тонко растертого молибденового концентрата в железном тигле с 4 г едкого натра. Плав растворяют горячей водой, тигель убирают. По охлаждению раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Фильтруют часть раствора в сухой стакан через сухой фильтр. Отбират аликвотную часть фильтрата с содержанием 0,5—1,5 мг Mo в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 2,5 мл 25 %-ного раствора винной кислоты (для связывания W) и далее ведут определение как в сплавах

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг/мл Mo(VI), отбирая его 4,0; 4,5; 5,0...15,0 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл, далее ведут определение так же, как в аликвотной части раствора сплава. Раствор сравнения с концентрацией 1 мг Mo(VI) в 100 мл. Определяют от 4 до 45 % с относительной ошибкой ±1 %.

Определение в молибденовых концентратах с диацетилом

Сплавляют 0,1 г пробы в железном тигле с 2 г едкого натра. Плав растворяют в горячей воде, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Отбирают 5,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют добавлением по каплям H_2SO_4 (1 : 1) по лакмусу и еще избыток 20 мл, прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, 7 мл 1 %-ного раствора диацетила и 6 мл 10 %-ного раствора хлорида олова (II) в 3 н. H_2SO_4 и доводят до метки. Измеряют оптическую плотность через 40—50 мин при 590 нм в кювете 1 см по одному из трех растворов сравнения. При содержании от 0,5 до 1,5 мг по раствору, содержащему 1,0 мг Mo; при 1,2—2,0 мг по раствору, содержащему 1,5 мг Mo; при 2,0—3,5 мг по раствору, содержащему 2,5 мг Mo.

Для построения градуировочного графика используют раствор, со-

держащий 1 мг Mo в 1 мл, отбирая его 0,5; 0,8;.....3,5 мл в мерные колбы вместимостью 50 мл и проводят через все стадии анализа как и аликвотную часть пробы. Растворы сравнения используют те же, что и для проб. Определяют до 50 % MoO_3 с относительной ошибкой ±0,5 %.

Раствор диацетила, 1 %-ный.

Готовят из перегнанного диацетила. Раствор можно готовить из диметилглиоксима: навеску диметилглиоксима растворяют в 3 н. растворе H_2SO_4 и используют раствор через 24 ч после приготовления.

Определение в сплавах Mo—W роданидом

Растворяют 0,1 г сплава в 3 мл 30 %-ной H_2O_2 в колбе, закрытой часовым стеклом. Добавляют избыток аммиака (1 : 1) и нагревают до обесцвечивания. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл 50 %-ного раствора винной кислоты, 14 мл концентрированной HCl, 1,5 мл 4 %-ного раствора сульфата меди (катализатор), 15 мл 10 %-ного раствора тиомочевины. Через 10 мин после перемешивания добавляют 2 мл 50 %-ного раствора роданида аммония и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность через 10 мин при 508 нм в кювете 0,5 см по раствору, содержащему 1,5 мг Mo(VI) и все реактивы в мерной колбе вместимостью 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,5 мг Mo(VI) в 1 мл, отбирая его в мерные колбы вместимостью 50 мл от 1,60 до 2,00 мл с интервалом в 0,10 мл. Далее растворы проводят через все стадии анализа, как и аликвотную часть пробы. Раствор, содержащий 1,5 мг Mo(VI) и все реактивы в мерной колбе вместимостью 50 мл, служит раствором сравнения. Определяют 20—50 % с относительной ошибкой ±1,5 %.

Определение в ниобиевых сплавах роданидом

Растворяют 0,1 г сплава в смеси концентрированной HNO_3 и HF при нагревании. Добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3. К остатку добавляют 10 мл воды и повторяют выпаривание. По охлаждении переводят остаток с помощью 20 мл 60 %-ного раствора лимонной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают аликвотную часть раствора с содержанием 1—1,5 мг Mo(VI), переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 8 мл 60 %-ного раствора лимонной кислоты, 5 мл концентрированной H_2SO_4, 4 мл раствора сульфата меди [5 мг Cu(II) в 1 мл], 10 мл 5 %-ного раствора тиомочевины, 1 мл 50 %-ного раствора роданида калия и доводят до метки. Измеряют оптическую плотность через 1 ч при 470 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1,25 мг Mo(VI) в мерной колбе вместимостью 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг/мл, отбирая его 10; 11,0...14,0 мл в мерные колбы вместимостью 50 мл. Далее растворы проводят через все стадии анализа, как и аликвотную часть раствора пробы. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 1,25 мг Mo(VI) в 50 мл и прошедший также через все стадии анализа.

Определение U и Mo в урановых сплавах пероксидом водорода

Растворяют 1,0 г сплава в 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) при нагревании, добавляя по каплям концентрированную HNO_3 для окисления U и Mo. Раствор упаривают до появления паров SO_3. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Для определения U измеряют оптическую плотность раствора при 368 нм в кювете 1 см по раствору реактивов.

Для определения Mo отбирают 5,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 6 мл H_2SO_4 (1 : 1), воды до объема ~40 мл, затем 1,0 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 368 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 10 мг Mo(VI) в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 10 мг Mo(VI) в 1 мл, отбирая его в мерные колбы вместимостью 50 мл 1,0; 2,0...9,0 мл, и проводят через все стадии анализа, как и аликвотную часть раствора пробы. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 10 мг Mo(VI) в 50 мл и прошедший все стадии анализа, как и раствор пробы.

Для определения урана строят градуировочный график по раствору, содержащему 10 мг U в 1 мл, отбирая его в колбы вместимостью 50 мл 1,0...9,0 мл и проводя через все стадии анализа, как и раствор пробы. Раствором сравнения служит холостая проба с реактивами. В результаты определения Mo вносят поправку на содержание урана.

НИКЕЛЬ

Реактивы и условия определения

Диметилглиоксим. Величина pH 7,6÷8,1; ε=16000; λ=450 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают>1 мг: Al(III), Co(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II), Cu(II).

Рубеановодородная кислота. Величина pH 9; ε=2300; λ=640 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Co(II) и Cu(II), а также ионы, дающие осадок при pH 9.

α-Фурилдиоксим. Величина pH 8,7÷9,5; ε=18200; λ=436. Определяют 10—100 мкг Ni(II). Экстракция хлороформом, четыреххлористым углеродом, дихлорэтаном, этилацетатом.

Определение Ni(II) в растворах

Определение диметилглиоксимом

В мерную колбу вместимостью 50 мл переносят 20,0 мл слабокислого раствора, добавляют 0,5 мл концентрированной HCl и несколько капель бромной воды до появления явной желтой окраски от избытка свободного брома. Через 10 мин устраняют избыток брома добавкой концентрированного аммиака. Добавляют 1 мл 25 %-ного раствора лимонной кислоты, 1 мл концентрированного аммиака и 1 мл раствора диметилглиоксима (1 г натриевой соли диметилглиоксима растворен в 100 мл воды). Разбавляют водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 450 нм в кювете 5 см по воде.

Определение рубеановодородной кислотой

В мерную колбу вместимостью 20 мл помещают 10,0 мл испытуемого раствора, добавляют 5 мл буферного раствора pH 9,1 мл 1 %-ного раствора гуммиарабика, 1 мл раствора рубеановодородиой кислоты и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 640 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Рубеановодородная кислота. Растворяют 0,1 г реактива в 100 мл абсолютного этанола.

Буферный раствор, pH 9. Растворяют, насколько возможно, 15 г борной кислоты и 20 г хлорида калия в 400 мл воды. Затем устанавливают pH 9 добавкой 47 %-ного раствора KOH. При этом остаток борной кислоты должен полностью раствориться. Раствор разбавляют до 500 мл водой.

Примеры определений никеля

Определение в алюминии диметилглиоксимом

Растворяют 2 г пробы в высоком стакане вместимостью 400 мл в 40 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают досуха. Оостаток растворяют в 100 мл горячей воды разбавляют раствор до 150—200 мл, добавляют на каждые 100 мл 8—10 мл HNO_3 (1 : 1) и проводят электролиз для определения меди при 2,5 В и 1,5—2 А при перемешивании. Обмывают стенки стакана водой и продолжают электролиз еще 10 мин. Если на электроде не появилось отложение меди, электролиз заканчивают, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки.

Отбирают аликвотную часть 10,0—25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют воды до объема ~50 мл, 10 мл 10 %-ного раствора тартрата калия — натрия [для маскировки Al(III), Fe(III) и Mn(II)], 10 мл бромной воды и по каплям аммиак (1 : 1) до исчезновения бурого окрашивания и еще избыток 3 мл. По охлаждении добавляют 3 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле. После перемешивания дают постоять 5 мин и разбавляют до метки. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при 510 нм по холостой пробе.

Небольшие количества Mn и Ti не мешают, Zn не мешает при содержании до 5 %. Cr повышает оптическую плотность уже при содержании его 0,1 %.

Определение в алюминии α-фурилдиоксимом

Растворяют 1 г пробы в 30 мл HCl (1 : 1); окисляют раствор добавкой 2—3 капель концентрированной HNO_3. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают в делительную воронку 25,0 мл раствора, добавляют 10 мл 25 %-ного раствора цитрата натрия, 40 мл 0,1 %-ного раствора α-фурилдиоксима в этаноле, 4 мл концентрированного аммиака (до pH $8{,}7 \div 9{,}5$) и проводят экстракцию 2—3 раза хлороформом порциями по 5—6 мл. Объединенные экстракты в другой делительной воронке промывают 5 %-ным раствором аммиака, переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл хлороформом доводят до метки. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 438 нм в кювете 5 см по холостой пробе.

Определяют от 0,0005 до 0,01 %. Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,01 мг/мл Ni(II). Для каждой точки растворяют 1 г чистого (без Ni) алюминия, добавляют стандартный раствор Ni(II) от 0,5 до 10 мл, через 1,0 мл и проводят через все стадии анализа по прописи. Раствор без добавления Ni(II) служит раствором сравнения.

Определение в хроме диметилглиоксимом

Растворяют 0,5 г (при содержании 0,001—0,01 % Ni) или 0,1 г (при 0,01—0,1 % Ni) в стакане вместимостью 250 мл при нагревании в 30—40 мл HCl (1 : 1). По охлаждении добавляют 30 мл 50 %-ного раствора цитрата аммония [для маскировки Cr(III) и Fe(III)] и концентрированный аммиак до запаха. Затем добавляют 10 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле, переводят раствор в делительную воронку вместимостью 250 мл и экстрагируют 3 раза по 7—8 мл хлороформа каждый раз по 30 с. Экстракт собирают в стакан вместимостью 50 мл и переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, в которую добавляют 10 мл аммиака (1 : 50) и встряхивают [для удаления Cu(II)]. Хлороформенную фазу переводят в стакан вместимостью 50 мл, а водную фазу снова экстрагируют 3—4 раза хлороформом. Затем водную фазу выбрасывают. Объединенный хлороформенный экстракт встряхивают с 5 мл 0,5 н. раствора HCl. Реэкстракцию по 5 мл 0,5 н. HCl повторяют 3 раза. Никельсодержащий солянокислый экстракт собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки. Отбирают пипеткой аликвот в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 20 %-ного раствора тартрата калия — натрия, 10 мл 5 %-ного раствора NaOH, 5 мл 6 %-ного раствора персульфата аммония и из бюретки (или пипеткой) 5,0 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном растворе NaOH. После добавления каждого реактива раствор перемешивают, затем разбавляют до метки и через 3 мин измеряют оптическую плотность при 545 нм по холостой пробе.

Если в пробе содержится большое количество Mn, перед экстракцией добавляют 5 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления Mn(IV), поскольку он мешает экстракции хлороформом.

Определение в медноникелевом сплаве в виде нитрата

Растворяют 1 г сплава в стакане вместимостью 100 мл в 10 мл концентрированной HNO_3. Кипятят раствор для удаления оксидов азота, охлаждают до 80 °C и добавляют 10 мл H_3PO_4 (1 : 10) [для устранения влияния Mn(II)]. Охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и разбавляют водой до метки. Если раствор мутный, его фильтруют через фильтр синяя лента (C, SiO_2, основные соли Sn). Оптическую плотность измеряют при 390 нм, используя для сравнения равноценный стандартный раствор, применяемый для построения градуировочного графика.

Градуировочный график строят по стандартному раствору нитрата никеля, используя в качестве раствора сравнения раствор с концентрацией на 1 % ниже минимального содержания никеля в сплаве.

Определение проводят за 5—6 мин. Измерения ведут при 20 °C, так как отклонения температуры на ±1 °C ведут к ошибке ±0,025 % Ni.

Максимумы спектра абсорбции нитрата никеля лежат при 390 и 710 нм; максимумы поглощения нитрата меди — при 332 и 830 нм. При 390 нм медь заметного влияния на определение Ni не оказывает. Хлорид меди (II) заметно адсорбирует при 390 нм, поэтому раствор не должен содержать хлоридов.

Определение в меди и медных сплавах диметилглиоксимом

Растворяют 1 г пробы в стакане в 25 мл смеси кислот (500 мл концентрированной H_2SO_4 смешаны с 1250 мл воды и после охлаждения добавлено 350 мл концентрированной HNO_3). Кипятят до удаления оксидов азота и разбавляют водой до 150—160 мл. Проводят электролиз при напряжении 2,5 В и силе тока 2—2,5 А. После обесцвечивания раствора электролиз продолжают еще 10—15 мин. По окончании электролиза электроды вынимают под током и обмывают их. Отфильтровывают осадки сульфата свинца и гидроксида Mn(IV), собирают фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки. Аликвотную часть 10,0—50,0 мл отбирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят

водой до 50 мл, добавляют 5 мл 10 %-ного раствора лимонной кислоты, 5 мл бромной воды и аммиак (1 : 1) до исчезновения желтой окраски брома и еще 3 мл аммиака. Охлаждают раствор до 20 °С, добавляют 3 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле через 10 мин доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 545 нм.

Если проба не растворяется в смеси кислот, приведенной выше, ее растворяют в 15 мл другой смеси (с 1800 мл насыщенного водного раствора борной кислоты смешаны 200 мл концентрированной бромистоводородной кислоты) с добавлением 7 мл воды и 15 мл концентрированной HNO_3 при нагревании. Для растворения применяют также смесь 10 мл бромной воды и 100 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, ее берут 15 мл и растворяют навеску при нагревании. После растворения добавляют 10 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают, чтобы удалить примеси Sn, Sb и As. Затем нагревают до белых паров для удаления HBr (до объема ~5 мл). По охлаждении добавляют 10 мл воды, 2 мл концентрированной HNO_3, кипятят 2 мин, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и по охлаждении разбавляют водой до метки. Далее ведут анализ так, как описано выше.

Определение в магнии диметилглиоксимом

Растворяют 1 г пробы в небольшом стакане в 20 мл HCl (1 : 1), которую приливают малыми порциями. После окончания бурной реакции раствор нагревают до полного растворения пробы. Переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0—50,0 мл в коническую колбу, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл 20 %-ного раствора хлорида аммония и 15 мл 10 %-ного раствора цитрата аммония, доводят водой до объема ~100 мл и добавляют аммиак (1 : 5) до слабощелочной реакции по лакмусу. Бесцветный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 3 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле и 4 мл хлороформа. Встряхивают 2 мин, переводят хлороформенную фазу в другую делительную воронку, а водную фазу встряхивают еще 3 раза с 3 мл хлороформа. Хлороформенный экстракт собирают в делительную воронку вместимостью 100 мл и промывают 10 мл аммиака (1 : 50). Оставшийся водный раствор еще раз встряхивают с 1 мл хлороформа и присоединяют экстракт к основному. Этот экстракт реэкстрагируют дважды 10 и 5 мл 0,5 н. раствора HCl. К объединенным солянокислым растворам в мерной колбе вместимостью 25 мл добавляют 5 капель бромной воды, перемешивают и добавляют концентрированный аммиак до исчезновения желтой окраски брома и еще избыток 5 капель, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 545 нм по холостой пробе.

После растворения в HCl и разбавления может оказаться нерастворимый остаток меди, который оседает на дно и отделяется пипетированием раствора.

Определение в титане диметилглиоксимом

Растворяют 0,5 г пробы в 60 мл H_2SO_4 (1 : 1) при нагревании. Объем жидкости во время растворения поддерживается постоянным добавлением воды. Затем окисляют раствор добавлением по каплям концентрированной HNO_3 и кипятят 2—3 мин для удаления оксидов азота. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, если требуется раствор фильтруют и разбавляют до метки. Отбирают 20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 25 %-ного раствора лимонной кислоты и 5 мл

бромной воды. Дают смеси стоять 5 мин, добавляют 10 мл аммиака (1 : 1) и 3 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле. Разбавляют раствор до метки и в пределах 10 мин измеряют оптическую плотность при 545 нм по холостой пробе.

Пробы можно растворять в H_2SO_4 с добавлением HF и H_2O_2. Измерения проводят в течение первых 10 мин, через 4 ч окраска начинает ослабевать. Определению мешают >7,5 % Fe, >5 % Cr собственной окраской. Для устранения их влияния в качестве раствора сравнения используют аликвотную часть анализируемого раствора. Мешают также >1 % Co, >0,5 % Cu и >7,5 % Mn. Марганец понижает результаты определений, так как на него затрачивается часть окислителя.

Определение в вольфраме и вольфрамовых сплавах диметилглиоксимом

1. Готовят основной раствор, как описано при определении Fe в W. Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл бромной воды, концентрированный аммиак до исчезновения желтой окраски от свободного брома и еще избыток 5 мл. Затем добавляют 5 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном растворе NaOH. Все эти реактивы вводят в течение не более 2 мин; затем разбавляют до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм по холостой пробе.

2. Для анализа сплавов W — Fe, W — Ni, W — Cu и W — Co растворяют 1 г пробы, как металлического W, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть с содержанием 0,3—0,5 мг Ni(II) в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки и определяют Ni(II), как в металлическом W, по п. 1.

Определение в стали диметилглиоксимом

Растворяют 0,5 г пробы в 20 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л). Добавляют 5 мл HNO_3 (1 : 1) и кипятят раствор для удаления оксидов азота. Если остались нерастворимые карбиды, нагревают раствор до паров SO_3. По охлаждении остаток растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают 10,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 50 %-ного раствора цитрата аммония, 30 мл воды, 5 мл 0,1 н. раствора иода, 20 мл аммиака (1 : 1), 20 мл 0,1 %-ного аммиачного раствора диметилглиоксима и разбавляют до метки.

Раствор сравнения. Отбирают 10,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 50 %-ного раствора цитрата аммония, 30 мл воды, 5 мл 0,1 н. раствора иода, 20 мл аммиака (1 : 1) и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность через 5—20 мин при 545 нм.

Растворы иода и диметилглиоксима применяют свежеприготовленными. Эта методика не применима для сталей с большим содержанием Co, Cu (>1 %) и Mn (>5 %).

Растворы

Раствор диметилглиоксима. Растворяют 1 г реактива в 500 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Раствор иода 0,1 н. Растворяют 40 г иодида калия и 13 г иода в возможно малом количестве воды и разбавляют до 1 л.

Определение в феррованадии диметилглиоксимом

Растворяют 1 г пробы в 15 мл HNO_3 (1 : 1) и кипятят до удаления оксидов азота. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 10,0 мл этого раствора в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 30 капель 30 %-ной H_2O_2, 25 мл концентрированного аммиака и кипятят 8—9 мин, пока Mn(II) полностью выделится в осадок в виде $MnO(OH)_2$. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и 2 раза промывают фильтр с осадком горячей водой. По охлаждении добавляют при взбалтывании 10 мл 20 %-ного раствора тартрата калия — натрия, 10 мл 5 %-ного раствора NaOH, 5 мл 3 %-ного раствора персульфата аммония, 10 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном растворе NaOH и доводят до метки. Через 3 мин измеряют оптическую плотность при 545 нм по холостой пробе, которая приготовлена так же, но без добавления раствора диметилглиоксима.

Определение в феррохроме диметилглиоксимом

Растворяют 0,3 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в 20 мл H_2SO_4 (1 : 2). Добавляют 2 мл концентрированной HNO_3 и кипятят до удаления оксидов азота. По охлаждении разбавляют водой до объема ~200 мл, добавляют 20 мл 20 %-ного раствора винной кислоты [комплексование Cr(III), Fe(III), Cu(II) и Co(II)] и концентрированный аммиак до слабого запаха. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном растворе NaOH, перемешивают и оставляют стоять на 12 ч при обычной температуре. Осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают теплой водой. Осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1 : 1), собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Для растворения применяют три порции по 10 мл горячей HCl (1 : 1) и промывают фильтр 3—4 раза горячей водой. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки и перемешивают. Отбирают микропипеткой 2,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 25 %-ного раствора винной кислоты, 30 мл 5 %-ного раствора NaOH, 10 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 5 %-ном растворе NaOH, после добавления каждого реактива раствор перемешивают; дают постоять 5—10 мин, доводят до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 458 нм по холостой пробе, к которой вместо раствора диметилглиоксима добавляют 10 мл 5 %-ного раствора NaOH.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в стали диметилглиоксимом

Растворяют 0,2 г стали (при содержании Ni 5—12 %) или 0,1 г (при содержании Ni>12 %) в 30 мл HCl (1 : 1); добавляют по каплям концентрированную HNO_3 для окисления карбидов и железа. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 0,1—1,5 мг Ni(II), в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 20 %-ного раствора тартрата калия — натрия, 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония, 15 мл 10 %-ного раствора NaOH и 5 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима в 10 %-ном растворе NaOH. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Разбавляют до метки и через 15 мин измеряют

оптическую плотность при 490 нм в кювете 0,5 см по раствору, содержащему 1,2 мг Ni(II) в 100 мл (или 1,5 мг в 100 мл).

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг/мл, отбирая его 2,0; 2,5; 3,0...15,0 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл и проводя их через все стадии анализа, как и аликвотную часть пробы. Раствор сравнения с содержанием Ni(II) 1,2 или 1,5 мг в 100 мл. Относительная ошибка определения в стали и сплаве Ковар составляет ±1 %.

Определение в медноникелевых сплавах по азотно-фосфорнокислому раствору

Растворяют 1 г сплава в 10 мл HNO_3 (1 : 1), добавляют 30 мл концентрированной H_3PO_4, выпаривают до появления густых белых паров и разбавляют после охлаждения водой до ~85 мл. Прибавляют 2 мл 2 %-ного раствора H_2O_2, кипятят 5 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 395 и 490 нм в кювете 4 см по раствору, содержащему 0,05 г Ni(II) и 0,95 г Cu(II). Градуировочный график строят по раствору, содержащему Ni(II) (0,010 г/мл) и Cu(II) (0,095 г/мл). В мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 5,0; 6,0...10,0 мл раствора Ni(II), добавляют к ним раствор Cu(II) до общего содержания металлов 1 г. Измерения оптической плотности при 395 и 490 нм ведут так же, как и при анализе пробы.

Для приготовления растворов Ni(II) (0,010 г/мл) и Cu(II) (0,095 г/мл) навески металлов растворяют в 100 мл HNO_3 (1 : 1). После растворения добавляют 300 мл концентрированой H_3PO_4, выпаривают до появления густых белых паров и после охлаждения разбавляют водой до объема ~800 мл, добавляют по 20 мл 2 %-ного раствора H_2O_2, кипятят 5 мин, по охлаждении переводят в мерные колбы вместимостью 1 л и разбавляют до метки.

В определение Ni(II) вводят поправку на Cu(II). Олово связывается введением H_3PO_4. Влияние марганца устраняют кипячением с H_2O_2. Определяют от 5 до 11 % с относительной ошибкой ±0,5 %.

НИОБИЙ

Реактивы и условия определения

Брензкатехин. Величина pH 7÷8; λ=470 нм. Определяют до 10 мкг Nb_2O_5. Экстракция бутанолом. Мешают: Ta(V) и Ti(IV).

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 2÷3; ε=16000; λ=570 нм. Определяют от 5 до 80 мкг Nb_2O_5 в 150 мл. Мешают: Ti(IV) и Zr(IV).

Пикрамин Р. Раствор 3—4 М HCl; ε=11500; λ=540 нм. Мешают: Zr(IV), Hf(IV), Ta(V), F^-, оксалат. Не мешают: до 5 мкг W(VI), Ti(IV), Mo(VI), Sn(IV), V(V), Al(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cr(III).

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР). Величина pH 5 (для Ta pH 4); ε=9200; λ=550÷590 нм (реактив λ=420 нм). Определяют от 5 до 50 мкг Nb(V) в 50 мл. Мешающие Zr(IV) и Ti(IV) маскируют всегда одинаковой добавкой ЭДТА. Не мешают: до 50 мкг Ta(V), 10 мкг Zr(IV), U(VI), Mo(VI), W(VI) и 0,1 мкг Fe(III).

Роданид. Раствор 2—3 М HCl; ε=38000; λ=385 нм. Определяют до 8 мкг Nb_2O_5. Мешают: Mo(VI), W(VI), Ti(IV), V(V), U(VI), Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II), Au(III) и Pt(IV); анионы: оксалат, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}. Экстракция эфиром.

Цианформазан-2. Раствор 1—2 М HCl; λ=675 нм. Не мешают: Mo(VI), V(V), Ta(V), Ti(IV), Fe(III), W(VI), Zr(IV).

Определение Nb(V) в растворах

Определение с применением ПАР

Отбирают 25,0 мл исследуемого раствора с pH 5÷6 в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 5,8, 2 мл 0,1 М раствора комплексона III, 0,5 мл 30 %-ного H_2O_2, 1,00 мл микропипеткой раствора ПАР и разбавляют до метки. Необходимо строго соблюдать последовательность добавления реактивов. Через 0,5 ч измеряют оптическую плотность при 550 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами.

Растворы

Буферный раствор, pH 5,8. Растворяют 80 г ацетата аммония в 300 мл воды, добавляют 6,5 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой.

ПАР. Растворяют 0,1 г 4-(2-пиридилазо)-резорцина мононатриевой соли в 100 мл воды.

Примеры определений ниобия

Определение в сплавах Cr — Nb, Co — Nb и Ni — Nb измерением в УФ-области

Растворяют 2 г пробы в 60 мл HCl (1 : 1) при нагревании, окисляют раствор добавлением 3—5 мл концентрированной HNO_3; выпаривают почти досуха, затем осторожно высушивают. Добавляют к остатку 40—50 мл HCl (1 : 4) и нагревают в закрытом стакане. Разбавляют раствор до объема ~150 мл горячей водой, добавляют фильтробумажной массы, нагревают до кипения и выдерживают в тепле 1—2 ч, затем оставляют на ночь [в осадке Nb_2O_5, SiO_2 и WO_3, в растворе Fe(III), Cr(III), Ni(II) и Co(II)]. Осадок отфильтровывают через двойной фильтр белая лента и промывают 1 н. раствором HCl до отрицательной реакции на Fe(III).

Осадок высушивают в платиновом тигле, озоляют и сплавляют с 2 г карбоната калия — натрия при 890—900 °C. Плав растворяют в 100 мл холодной воды, фильтруют через фильтр синяя лента в мерную колбу вместимостью 250 мл, фильтр с осадком промывают, фильтрат доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность в ультрафиолетовой области при 235 нм в кварцевой кювете по холостой пробе.

Этой методикой можно определять Nb при содержании Ti до 1,5 %. Определению мешает Ta.

Определение в цирконии или титане с применением ПАР

Растворяют 0,1—0,2 г пробы в стакане вместимостью 100 мл при нагревании в 1—2 мл концентрированой H_2SO_4 с добавкой 1—2 г сульфата калия. Выпаривают почти досуха, добавляют к остатку 0,5—1,0 мл 30 %-ной H_2O_2, 20 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и воды до получения прозрачного раствора. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть с содержанием Nb(V) от 5 до 50 мкг [и ≤10 мг Zr(IV) или 5 мг Ti(IV)] в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 2 %-ный раствор бисульфата калия $KHSO_4$, чтобы общее содержание его в растворе составляло ~100 мг (с учетом содержания его в аликвотной части). Добавляют расчетное количество 0,025 М раствора ЭДТА [4,4 мл на связывание 10 мг Zr(IV) и 4,2 мл на 5 мг Ti(IV)], 0,25 мл 30 %-ной H_2O_2 и до 45—48 мл буферного раствора с pH 5. Затем добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора ПАР в метаноле и доводят до метки буферным раствором с pH 5. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при 536 нм в кювете 2 см по буферному раствору, в котором находятся такие же количества растворов H_2O_2, ЭДТА и ПАР. Чувствительность методики 5 мкг Nb(V) в 50 мл.

Буферный раствор, pH 5

Растворяют 27,22 г трехводного ацетата натрия и разбавляют водой до 1 л (0,2 М). Смешивают 141 мл этого раствора с 59 мл 0,2 М уксусной кислоты.

Определение в титане роданидом

В платиновом тигле к 0,5 г пробы добавляют 5 мл воды и по каплям концентрированные HF и HNO_3 до полного растворения пробы. Выпаривают осторожно до объема ~3 мл, после охлаждения добавляют 3 мл воды и 3 мл концентриованной HCl, смывают содержимое тигля в стакан вместимостью 600 мл, в котором находится 100 мл воды и 2 г танина. В тигель наливают еще 2 мл воды и 2 мл концентрированной HCl, и этот раствор также переводят в стакан. Раствор разбавляют до объема ~250 мл, умеренно кипятят 10 мин и оставляют на ночь [для созревания осадка Ti(IV) с танином].

Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре таниновой промывной жидкостью. В первый стакан наливают 240 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной HCl и 2 г танина, фильтр с осадком переносят в этот стакан, фильтр измельчают и раствор кипятят 15 мин. Дают стоять 2 ч, фильтруют раствор и осадок промывают таниновой промывной жидкостью. Фильтр с осадком в платиновом тигле озоляют при низкой температуре и прокаливают при темно-красном калении несколько минут. После охлаждения добавляют бисульфат калия, при содержании ниобия до 5 % 2,5 г, при содержании >5 % 5 г $KHSO_4$, и проводят сплавление. После охлаждения тигель помещают в стакан вместимостью 400 мл, в котором находится 200 мл 1,2 М раствора винной кислоты, и нагревают до полного растворения плава. Тигель смывают и убирают, раствор после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть раствора [от 0,06 до 1,6 мг Nb(V)] переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 15 мл HCl (2 : 1), 1 мл 2 М раствора хлорида олова (II), 10 мл ацетона, 10 мл 3 М раствора роданида калия, разбавляют до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Желтый комплекс родано-ниобата может экстрагироваться эфиром. Кислотность раствора для осаждения танином должна выдерживаться точно по прописи: при избытке кислоты не будет количественного осаждения ниобия, при заниженной кислотности много Ti(IV) окажется в осадке вместе с Nb(V).

Растворы

Таниновая промывная жидкость. Растворяют 5 г танина и 25 мл концентрированной HCl в 1 л воды. Раствор ежедневно готовят свежим.

Хлорид олова (II). Растворяют 113 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл концентрированной HCl.

Определение в сплавах U—Mo—Nb, U—W—Nb ксиленоловым оранжевым

Растворяют 0,1 г сплава в 4—5 мл концентрированной HCl с добавлением нескольких капель концентрированной HNO_3. Добавляют 1 г сульфата аммония и 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до получения прозрачной массы. Добавляют 0,1 г оксалата аммония и столько воды, чтобы все растворилось; переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую от 5 до 80 мкг Nb(V) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мг оксалата аммония и 1—2 мг аскорбиновой кислоты [в случае присутствия Fe(III)] и разбавляют буферным раствором с pH 3 до 40—45 мл. Добавляют 1 мл 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и доводят буферным раствором до метки. Нагревают раствор на кипящей водяной бане ~15 мин, измеряют оптическую плотность через 40—50 мин после добавления реактивов при 536 нм в кювете 2 см по холостой пробе.

Определению не мешают: до 10 мг U(VI), 5 мг Mo(VI) и 5 мг W(VI).

Ацетатный буферный раствор, pH 3

Растворяют 27,2 г кристаллического ацетата натрия и 194 мл 1 н. раствора HCl в воде и разбавляют до 1 л.

Определение в пятиоксиде тантала по фосфорномолибденовониобиевой гетерополикислоте

Растворяют 50 мг пятиоксида тантала (при содержании Nb 0,1—4 %) в смеси 1,5 г сульфата аммония и 3 мл концентрированной H_2SO_4 в колбе, накрытой часовым стеклом, при нагревании. По охлаждении к прозрачному раствору добавляют 16 мл нагретой смеси растворов винной кислоты и оксалата аммония, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 5,00—10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл (при аликвотной части в 5,0 мл) раствора для разбавления, 5 мл 1 н. раствора H_2SO_4, 4 мл 0,4 %-ного раствора фторида аммония [в отсутствие Ti(IV) добавляют 4 мл воды], 2 мл 0,06 %-ного раствора двузамещенного фосфата натрия и 5 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония, перемешивают и дают стоять 20—30 мин. Добавляют 8 мл 12 н. H_2SO_4, взбалтывают и через 1 мин добавляют 1 мл 0,5 %-ного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, доводят до метки 3 н. раствором H_2SO_4. Через 10 мин (не позднее) измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром по холостой пробе.

Определяют 5—150 мкг Nb(V) в 50 мл раствора. Определению не мешают до 80 мкг TiO_2 в 50 мл раствора при введении фторида, до 50 мг Fe(III), 0,15 мг Zr(IV), 0,10 мг SiO_2; мешает V(V). В присутствии W(VI) увеличивают количество фосфата.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 20 мкг Nb(V) в 1 мл, отбирая его от 1,00 до 5,00 мл в мерные колбы вместимостью 50 мл с интервалом в 1 мл. Добавляют в колбы по 5 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и далее осуществляют анализ, как раствора аликвотной части пробы.

Растворы

Хлорида олова (II), 0,5 %-ный раствор. Растворяют 25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 25 мл концентрированной HCl и разбавляют 50 мл кипящей воды. К 5 мл полученного 25 %-ного раствора добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и разбавляют водой до 250 мл. Раствор пригоден в течение 8—10 ч.

Смесь винной кислоты и оксалата аммония. Смешивают 250 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и 150 мл 5 %-ного раствора оксалата аммония.

Раствор для разбавления. Готовят раствор 1 %-ный по винной кислоте, 0,3 %-ный по оксалату аммония и 1 н. по H_2SO_4.

Стандартный раствор ниобия. Растворяют 0,2000 г металлического ниобия в смеси 1,5 г сульфата аммония и 3 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании. По охлаждении добавляют 30 мл концентрированной H_2SO_4, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки (охлаждение). Отбирают микропипеткой 1,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 16 мл смеси растворов винной кислоты и оксалата аммония и разбавляют до метки. В 1 мл раствора содержится 20 мкг Nb(V).

Определение в рудах, содержащих титан, вольфрам, молибден и хром, роданидом

Сплавляют 0,1—2 г руды в никелевом или железном тигле с 5—10 г едкого натра. Выщелачивают плав водой, раствор с осадком кипятят 2—3 мин. Осадок отфильтровывают и промывают 3—5 раз 2 %-ным раствором едкого натра. В осадке Nb(V), Ta(V), Ti(IV), Fe(III); в фильтрате Cr(III), W(VI), Mo(VI), Sn(IV), Si(IV) и Al(III). Фильтр с осадком развертывают на стенке стакана и смывают осадок малым количеством воды. Промывают фильтр несколько раз раствором H_2SO_4 (2 : 250) с несколькими каплями 30 %-ной H_2O_2. Фильтр выбрасывают; в стакан прибавляют 6—8 мл H_2SO_4 (1 : 2) и кипятят до разрушения H_2O_2. После охлаждения добавляют 1 мл 1 н. раствора сульфата марганца и вносят в стакан 2 г персульфата калия или аммония. Разбавляют раствор до объема ~200 мл и кипятят 7—10 мин для выделения двуоксида марганца $MnO_2 \cdot nH_2O$, с которой соосаждается и Nb(V). После отстаивания осадок отфильтровывают через малый фильтр синяя лента, промывают его раствором H_2SO_4 (2 : 250). В фильтрате отделяются Mo(VI), Ti(IV), Cr(III), Zr(IV) и Fe(III).

Осадок переосаждают, для этого его растворяют на фильтре в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. Растворение проводят раствором H_2SO_4 (2 : 250) с добавлением нескольких капель 30 %-ной H_2O_2, затем фильтр промывают водой до полного удаления H_2O_2. Раствор объемом ~200 мл должен содержать 6—8 мл H_2SO_4 (1 : 2). Раствор кипятят до разложения H_2O_2, охлаждают и повторяют осаждение двуоксида марганца, как указано выше. Осадок фильтруют через тот же фильтр и промывают его H_2SO_4 (2 : 250). Осадок двуоксида марганца с соосажденным ниобием высушивают, озоляют и сплавляют с 1,5—3 г $NaHSO_4$. Плав растворяют в 15 %-ном растворе винной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл (или 50 мл) и разбавляют до метки. Концентрация винной кислоты в конечном растворе должна быть 7,5 %.

Отбирают микропипеткой 1,00—2,00 мл раствора в цилиндр для колориметрирования, добавляют 5 мл концентрированной HCl, 1 мл раствора хлорида олова (II), 2 мл воды и 5 мл ацетона. После перемешивания раствор охлаждают до температуры 15 °С и прибавляют 5 мл 30 %-ного раствора роданида калия. Через 5 мин сравнивают окраску раствора с окраской стандартного раствора концентрацией 0,1 мг Nb(V).

Определение в жаропрочных сплавах цианфармазаном

1. Растворяют 0,2—1,0 г сплава в 25 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3 : 1) с добавлением 2 мл 0,5 %-ного раствора вольфрамата натрия. После растворения добавляют 50 мл 56 %-ной $HClO_4$ и выпаривают досуха. По охлаждении стенки стакана омывают водой и снова выпаривают досуха. К остатку прибавляют 15 мл концентрированной HCl и 125 мл горячей воды, нагревают раствор до кипения. Выделившуюся ниобиевую и вольфрамовую кислоты отфильтровывают через двойной фильтр синяя лента с фильтробумажной массой. Осадок промывают горячей HCl (1 : 25), сушат в платиновом тигле, озоляют и сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия. Плав выщелачивают 10—15 мл раствора винной кислоты (200 г/л), переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают 1,00—2,00 мл раствора микропипеткой в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 10 мл 1 М раствора HCl, 2 мл 0,01 н. раствора комплексона III для маскирования мешающих элементов, 3 мл 0,05 %-ного раствора цианфармазана и разбавляют раствор 1 М раствором HCl до метки. Нагревают 1 ч при 60 °С, после охлаждения измеряют оптическую плотность при 670—685 нм в кювете 3 см по холостой пробе.

2. Растворяют 0,2—1,0 г пробы в 25 мл смеси концентрированной HCl и HNO_3 (3 : 1). Раствор выпаривают почти досуха, добавляют 10 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 30 мл HCl (1 : 2) и кипятят 1—2 мин, разбавляют водой до 180—190 мл, добавляют 0,2 г аскорбиновой кислоты, 2 г хлорида аммония и нагревают до кипения. Если содержание ниобия <0,1 %, добавляют 30 мл 1 %-ного раствора метилового фиолетового в качестве органического соосадителя Nb(V) [для отделения от Ti(IV)]. К горячему раствору добавляют 20 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора танина и кипятят 2—3 ч. Добавляют немного фильтробумажной массы, 50 мл HCl (1 : 1) и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через двойной фильтр синяя лента с фильтробумажной массой и промывают холодной HCl (1 : 25). Осадок сушат в платиновом тигле, озоляют и сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия, плав выщелачивают 10—15 мл раствора винной кислоты (200 г/л) и далее ведут определение по методике 1.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в бинарных сплавах с танталом

Растворяют 0,01 г сплава в смеси (2 : 1) концентрированной HF и H_2SO_4. Раствор выпаривают 2—3 раза с концентрированной H_2SO_4 до густых паров серной кислоты. Остаток прокаливают при 800—900 °С и сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия. По охлаждении плав растворяют в 10 мл 20 %-ного раствора винной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл с применением 10 н. раствора HCl и этим же раствором доводят до метки. Измеряют оптическую плотность при 281 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1,5 мг Nb_2O_5 в 100 мл.

Определению мешают: Fe, Mo, U и Ti; не мешают: Zr, W, РЗЭ. Определяют до 70 % с относительной ошибкой ±0,3 %.

Для построения градуировочного графика применяют раствор, содержащий 0,20 мг Nb_2O_5 в 1 мл. Для приготовления такого раствора сплавляют 0,02 г пятиоксида ниобия с 0,5 г пиросульфата калия, плав растворяют в 10 мл 20 %-ного раствора винной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки концентрированной HCl.

Для построения градуировочного графика отбирают с помощью микробюретки 1,00; 1,10; 1,20...1,50 мл стандартного раствора в мерные колбы вместимостью 100 мл и разбавляют до метки 10 н. раствором HCl с 2 % винной кислоты. Измеряют оптическую плотность при 281 нм по раствору, содержащему 1,5 мкг Nb_2O_5 в 100 мл.

Определение в циркониевых сплавах кислотным хром фиолетовым К

Растворяют в стакане 0,1 г сплава в смеси 10 мл концентрированной HCl и 10 мл 1,5 н. раствора HF при нагревании. По охлаждении добавляют 40 мл 15 %-ного раствора винной кислоты, 7 г кристаллического хлорида аммония, 10 мл 5 %-ного раствора комплексона III. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 1—1,5 мг Nb(V) в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 6 %-ный раствор винной кислоты до объема ~15 мл, 6 мл концентрированной HCl и 20 мл 0,15 %-ного раствора кислотного хром фиолетового К в смеси воды с ацетоном (1 : 3). Раствор нагревают 5—7 мин при 60—70 °С и после охлаждения разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 570 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1 мг Nb в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг Nb(V) в 1 мл. Для приготовления такого раствора сплавляют 0,1431 г прокаленной при 800 °С Nb_2O_5 с 10 г пиросульфата калия. Плав растворяют в 40 мл 15 %-ного раствора винной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. В мерную колбу вместимостью 100 мл переводят 10,0 мл раствора и разбавляют до метки 6 %-ным раствором винной кислоты.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 10,0; 11,0...15,0 мл раствора 0,1 мг/мл Nb(V), добавляют до 15 мл 6 %-ного раствора винной кислоты, 6 мл концентрированной HCl и 20 мл 0,15 %-ного раствора кислотного хром фиолетового К. Раствор нагревают 5—7 мин при 60—70 °С и после охлаждения разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 570 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 1 мг Nb(V) в 50 мл. Относительная ошибка определения составляет ±1 %.

Определение в сплавах на основе молибдена, вольфрама, урана, титана, олова и алюминия с применением пикрамина Р

Сплавляют 0,1 г сплава в кварцевом стакане с 2 г пиросульфата калия, добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 до получения прозрачного раствора. После охлаждения добавляют 50 мл 8 %-ного раствора виннокислого аммония и нагревают до растворения солей. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. Аликвотную часть, содержащую 0,7—1,0 мг Nb(V), объмом ⩽10 мл, отбирают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 18 мл концентриованной HCl, 5 мл 0,3 %-ного раствора пикрамина Р в смеси ацетона с водой (4 : 6) и доводят ацетоном до метки. Через 1 ч измеряют оптическую плотность при 560 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 0,8 мг Nb(V) в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору 0,1 мг/мл Nb(V). В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают 6,0; 6,5; 7,0...10,0 мл этого раствора и далее ведут обработку, как и аликвотной части раствора пробы. Для приготовления стандартного раствора Nb(V) сплавляют

0,1431 г Nb_2O_5 с 3 г пиросульфата калия, плав растворяют в 50 мл 8 %-ного раствора виннокислого аммония при нагревании, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют 8 %-ным раствором виннокислого аммония до метки.

Определению не мешают: Mo(VI), U(VI), Ti(IV), W(VI), Sn(II), Al(III), Be(II), при содержании до 1 мг не мешают: Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II). Мешают: Zr(IV), Hf(IV), Ta(V). Определяют до 70 % с относительной ошибкой ±1 %.

Определение в техническом пятиоксиде ниобия и фторониобате калия роданидом

1. Фторониобат калия. Смешивают 0,1 г пробы с 2 мл концентрированой H_2SO_4 в платиновом тигле и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 4 г пиросульфата калия, затем плав растворяют в 70 мл 4 %-ного раствора винной кислоты при нагревании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 30 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и разбавляют до метки 0,1 %-ным раствором винной кислоты.

Отбирают аликвот с содержанием 0,7—1 мг Nb_2O_5, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, 0,5 мл раствора для разбавления (2,5 г пиросульфата калия и 4 г винной кислоты в 100 мл воды), 1 мл 2 М раствора хлорида олова (II) в концентрированной HCl, 5 мл 6 М раствора роданида калия, 20 мл ацетона и доводят водой до метки. Через 30—40 мин измеряют оптическую плотность при 390 нм в кювете 1 см при ширине щели 1,5 мм по раствору, содержащему 0,75 мг Nb_2O_5 в 50 мл.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,1 мг Nb_2O_5 в 1 мл. Для его приготовления нагревают 0,25 г Nb_2O_5 с 20 мл концентрированной H_2SO_4 и 3 г сульфата аммония до получения прозрачной жидкости. После охлаждения добавляют 100 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют 0,1 %-ным раствором винной кислоты до метки. Отбирают 25,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки 4 %-ным раствором винной кислоты.

Для построения градуировочного графика отбирают в мерные колбы вместимостью 50 мл 7,5; 8,0; 8,5...10,0 мл раствора, добавляют 2 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и далее проводят все стадии анализа, как и при анализе аликвотной части раствора пробы.

2. Технический пятиоксид ниобия. Растворяют при нагревании 0,25 г пробы в 20 мл концентрированной H_2SO_4 с 3 г сульфата аммония. По охлаждении добавляют 100 мл 10%-ного раствора винной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки 4 %-ным раствором винной кислоты. Отбирают 10,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл и ведут далее определение, как описано в определении 1.

Этой методикой можно определять Nb_2O_5 в ниобате бария или свинца, отбирая 0,3 г пробы и проводя анализ, как и для пятиоксида ниобия.

ОЛОВО

Реактивы и условия определения

Дитиол. Величина pH 1; ε=5800; λ=530 нм. Определяют до 0,1 мкг/мл. Экстрагируют этиловым эфиром, а также уксусно-бутиловым или уксусно-изоамиловым эфиром. Мешают: Ag(I), As(III), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mo(VI), Ni(II), Sb(III), Pb(II).

Фенилфлуорон. Величина pH 1,8÷3,8; ε=56000; λ=510 нм. Определяют до 0,02 мкг/мл. Мешают: Fe(III), Ga(III), Ge(IV), Ta(V), Zr(IV), As(III), Cr(III), Mo(VI), Pb(II), Sb(III), Ti(IV), PO_4^{3-} и сильные окислители.

Кверцетин. Величина pH 3÷5; ε=35500; λ=420÷460 нм. Определяют до 0,06 мкг/мл. Мешают: Al(III), Cu(II), Mo(VI), Nb(V), Ta(V), Ti(IV), V(V), Zr(IV), пирофосфат, цитрат, оксалат, тиомочевина.

Морин. Раствор 0,05 н. HCl; ε=27000; λ=420÷430 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Cu(II), Fe(III), W(VI), Mo(VI), Al(III), Sb(III) и др., Sn(II) отделяют отгонкой, Fe(III) восстанавливают тиогликолевой кислотой.

Определение Sn(II) в растворах

Определение фенилфлуороном. Отбирают 20 мл нейтрального испытуемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 3 %-ного раствора H_2O_2, 5 мл H_2SO_4 (1 : 4) и нагревают до появления паров SO_3. После охлаждения осторожно добавляют 9 мл воды, растворяют соли, охлаждают и добавляют 1 мл 3 %-ной H_2O_2, 10 мл буферного раствора с pH 5, 1 мл 1 %-ного раствора гуммиарабика и 10,00 мл раствора фенилфлуорона. После перемешивания дают 5 мин постоять, добавляют 16 мл HCl (1 : 9), переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки HCl (1 : 9). Сразу же измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 1 см по воде.

Растворы

Фенилфлуорон. Растворяют 0,5 г фенилфлуорона в смеси 90 мл этанола и 10 мл 0,1 н. HCl и разбавляют этанолом до 1 л. Хранят раствор в стеклянной посуде; он имеет желтоватую окраску, отбирают его точно пипеткой.

Буферный раствор, pH 5. Растворяют 45 г трехводного ацетата натрия в 35 мл воды при нагревании, после охлаждения добавляют 24 мл ледяной уксусной кислоты и доводят водой до 100 мл.

Примеры определений олова

Определение в рудах морином или фенилфлуороном

Сплавляют 0,25 –0,5 г тонко растертой пробы в железном тигле с 3—4 г пероксида натрия при 600—650 °C. После охлаждения плав растворяют в воде и нейтрализуют HCl (1 : 1). Добавляют 10 мл концентрированной HBr и 60 мл H_2SO_4 (1 : 1) и переводят раствор в дистилляционную колбу перегонного аппарата подходящих размеров. Собирают аппарат для перегонки, соответствующие шлифы изолируют обмоткой асбестовым шнуром. При пропускании углекислого газа ведут нагревание перегонной колбы. Дистиллят, полученный при температуре 100—127 °C, выбрасывают. При достижении 200 °C из капельной воронки осторожно добавляют по каплям 15 мл концентрированной HBr, при этом температура должна оставаться постоянной. Нагревание прекращают, когда полностью истечет концентрированная HBr из воронки. Углекислый газ пропускают еще 10 мин. Дистиллят переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Для определения с морином отбирают 5,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют несколько капель 6 %-ной сернистой кислоты, 2 мл 0,05 %-ного раствора морина и нейтрализуют аммиаком до появления красного окрашивания бумажки конго. Добавляют 6 мл 1 %-ного раствора HCl, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 420—430 нм в кювете 2—3 см относительно раствора холостой пробы.

Для определения с фенилфлуороном отбирают 5,00—10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют концентрированный аммиак до покраснения бумажки конго (pH 5), 1,6 мл H_2SO_4 (1 : 1), 2,5 мл 0,5 %-ного раствора желатина, 5 мл 0,03 %-ного раствора фенилфлуорона и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 500 нм в кювете 1 см относительно раствора холостой пробы.

Определение в свинце и в свинцовосурьмяных сплавах фенилфлуороном

Растворяют 1 г пробы в колбе вместимостью 250 мл в 5 мл смеси кислот (50 мл 70 %-ной $HClO_4$ и 10 мл концентрированной HNO_3) при нагревании. По охлаждении добавляют 50 мл воды, кипятят раствор, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и 1 мл 5 %-ного раствора нитрата марганца (II). Нагревают еще 1—2 мин до образования осадка Mn(IV) с соосажденными с ним оловом и сурьмой (отделение от свинца). Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 10 мл концентриованной H_2SO_4 и 10 мл концентрированой HNO_3 и выпаривают до полного разрушения органических веществ. После охлаждения добавляют 1 мл 70 %-ной $HClO_4$ и выпаривают до объема 5—7 мл. К охлажденному раствору добавляют 0,5 г сульфата гидразина [для восстановления Sn(IV) и Sb(V)] и осторожно нагревают до прекращения вспенивания раствора. Выпаривают на пламени горелки до объема ~5 мл для полного разрушения гидразина. К охлажденному раствору добавляют 5 мл воды, нагревают до кипения и выдерживают в тепле до полного растворения сульфатов. Если в растворе осталась незначительная муть сульфата свинца, добавляют 30 мл воды, фильтруют через фильтр синяя лента и промывают водой. Фильтрат переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл. Если осадка $PbSO_4$ нет, раствор разбавляют до 40 мл водой и переводят в делительную воронку.

К раствору добавляют 25 мл 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината аммония в хлороформе и встряхивают 20 с для экстракции Sb(III). После разделения органическую фазу выбрасывают. Экстракцию повторяют еще 2 раза по 5 мл хлороформа, встряхивая по 10 с, выбрасывая органическую фазу. Водную фазу переводят в коническую колбу вместимостью 200 мл, нагревают до 50 °С, добавляют 2 мл 10 %-ного раствора тиогликолевой кислоты и 1 мл раствора аскорбиновой кислоты с иодидом калия (растворяют 6 г KI и 1 г аскорбиновой кислоты в 40 мл воды, раствор готовят ежедневно). Колбу закрывают пробкой, слегка взбалтывают и оставляют стоять 10 мин для завершения реакции. Еще взбалтывают, колбу открывают и омывают стенки стакана водой. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 150 мл и встряхивают еще раз с 10 мл 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината аммония в хлороформе и с 5 мл хлороформа. Водную фазу переводят в коническую колбу вместимостью 150 мл, добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4, 1 мл концентрированной HNO_3 и 0,5 мл 70 %-ной $HClO_4$. Осторожно выпаривают до разрушения органических веществ, затем до появления паров серной кислоты и, наконец, досуха. После охлаждения добавляют 0,5 мл 70 %-ной $HClO_4$ и

снова выпаривают досуха. По охлаждении добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 4) и нагревают до появления белых паров. Охлажденный раствор разбавляют 9 мл воды, по охлаждении добавляют 1 мл 3 %-ного раствора H_2O_2, 10 мл буферного раствора с pH 5, 1 мл 1 %-ного раствора гуммиарабика, 10 мл раствора фенилфлуорона и дают стоять 5 мин. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл с применением HCl (1 : 9) и HCl разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 510 нм относительно раствора холостого опыта.

Растворы

Буферный раствор, pH 5. Растворяют 900 г трехводного или 540 г безводного ацетата натрия в 700 мл воды, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 2000 мл, добавляют 480 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до метки.

Фенилфлуорон. Растворяют 0,05 г фенилфлуорона в стакане вместимостью 100 мл в 50 мл метанола с добавкой 1 мл концентрированной HCl. После растворения переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют метанолом до метки.

Определение в меди и медных сплавах кверцетином

К 0,5—3 г пробы в стакан вместимостью 250 мл добавляют 1—6 г хлорида натрия, 5—25 мл концентрированной HCl и несколько миллилитров 15 %-ной H_2O_2. После окончания растворения разрушают избыток H_2O_2 кипячением, упаривают раствор до 3—4 мл, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления осадка гидроксида меди. Осадок растворяют добавлением по каплям HCl (1 : 4) и 5 мл кислоты. Добавляют 10—15 мл 10 %-ного раствора тиомочевины и воды до объема ~50 мл, затем 25,0 мл 0,04 %-ного раствора кверцетина в бутаноле (или пентаноле) и снова встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органической фазы при 420—450 нм относительно раствора холостого опыта.

Если в пробе содержится много Fe, иногда раствор окрашивается в красно-оранжевый цвет, так как тиомочевина бывает загрязнена тиоцианатом (роданидом). В этом случае ждут несколько минут до обесцвечивания раствора (можно ускорить обесцвечивание нагреванием до 30—40 °С). Раствор кверцетина применяют ≤7—10 дней, так как при более длительном хранении он разлагается.

Определение в алюминии кверцетином

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 600 мл в смеси 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 15 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения разбавляют остаток 150 мл воды и отфильтровывают выделившийся SiO_2 через двойной фильтр белая лента. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, остаток и фильтр промывают горячим 1 %-ным раствором H_2SO_4. После охлаждения раствор разбавляют до метки водой. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 5—100 мкг Sn(II), в делительную воронку вместимостью 150 мл, добавляют 2—3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина в этаноле и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до слабо-розового окрашивания. Добавляют 5 мл HCl (1 : 4) и далее ведут определение, как в меди и медных сплавах.

Сплавы с большим содержанием кремния дают остаток нерастворимого кремния, а также нерастворимых силицидов. Поскольку олово не образует силицидов, то нет опасности потери олова с остатком кремния или силицидов.

Определение в никеле и никелевых сплавах кверцетином

Растворяют 1 г пробы в 10 мл HNO_3 (1 : 1) и 20 мл HCl (1 : 1) с добавкой 2 г NaCl. Раствор выпаривают досуха, добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают 2—3 мл HCl (1 : 1) и растворяют в 30 мл воды. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления осадка гидроксида никеля, добавляют 5 мл HCl (1 : 4) и далее ведут определение, как в меди и медных сплавах.

При большом содержании Sn в сплаве сухой остаток после растворения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки и для анализа берут аликвотную часть.

Определение в цинке и цинковых сплавах кверцетином

Растворяют 20 г пробы в 200 мл HCl (1 : 1) с добавкой 10 г хлорида натрия. Кислоту добавляют малыми порциями. После растворения добавляют несколько капель 3 %-ной H_2O_2 и сильно встряхивают раствор, чтобы удалить выделившийся кислород. Добавляют 20 мл 0,5 %-ного раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (коллектора), 10 г нитрата аммония и концентрированного аммиака до полного переведения Zn(II) в аммиачный комплекс. Дают раствору с осадком гидроксидов стоять на водяной бане 30—40 мин и фильтруют на фильтр белая лента. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, осадок растворяют в HCl (1 : 1) и повторяют осаждение. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 3—4 раза горячей водой. Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячей HCl (1 : 1) и промывают фильтр горячей водой. Раствор выпаривают до объема ~3—4 мл, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 5—100 мкг Sn(II) в делительную воронку вместимостью 150 мл и ведут далее определение, как в меди и медных сплавах.

Определение в стали фенилфлуороном

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 75 мл 20 %-ной H_2SO_4 с добавкой нескольких капель 30 %-ной H_2O_2. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают 10,0 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл (при содержании Sn более 0,3 % отбирают 5,0 мл и добавляют 5 мл 15 %-ной H_2SO_4), добавляют один за другим 10 мл 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл буферного раствора с pH 5, 5 мл раствора гуммиарабика и 10 мл 0,1 %-ного раствора фенилфлуорона. Разбавляют раствор до метки и измеряют оптическую плотность через 10 мин при 510 нм по холостой пробе, приготовленной со всеми растворами реактивов, где вместо раствора пробы взято 10 мл 2 %-ного раствора сульфата железа (II) в 15 %-ной H_2SO_4.

Градуировочный график строят по раствору, содержащему 0,01 мг/мл Sn(II), добавляя в каждую колбу по 5 мл 2 %-ного раствора сульфата железа (II) в 15 %-ной H_2SO_4.

Эта методика пригодна для углеродистых и низколегированных сталей (до 3 % легирующих добавок). Важно правильное установление pH раствора. Мешает молибден; аскорбиновая кислота маскирует все элементы, кроме молибдена.

Растворы

Сульфата железа (II). Раствор 2 %-ный. Растворяют 13,4 г соли Мора в 15 %-ном растворе H_2SO_4 и этой же кислотой разбавляют до 1 л.

Буферный раствор, pH 5. Растворяют 270 г безводного ацетата натрия в 350 мл воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л, в которой находится 240 мл ледяной уксусной кислоты, и разбавляют водой до метки.

Раствор гуммиарабика. Растворяют 0,5 г гуммиарабика в 50 мл горячей воды, и раствор фильтруют. Раствор готовят ежедневно свежим.

Аскорбиновая кислота. Раствор 5 %-ный. Растворяют 5 г кислоты в 100 мл воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Фенилфлуорон. Раствор 0,01 %-ный. Растворяют 0,05 г фенилфлуорона в 50 мл метанола с добавкой 1 мл концентрированной HCl при размешивании до полного растворения. Переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют метанолом до метки. Раствор хранят в склянке темного стекла, хорошо закрытой, в темноте.

Определение в ферромолибдене фенилфлуороном

К 0,25—1 г пробы добавляют 0,01 г металлической сурьмы (коллектор) и растворяют в 30 мл HNO_3 (1 : 3) сначала на холоду, затем при нагревании. После растворения добавляют 20 мл воды, немного фильтробумажной массы и оставляют на 1 ч стоять. Осадок ($HSbO_2$ и H_2SnO_2) отфильтровывают через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой и промывают 12—15 раз промывной жидкостью (10 мл концентрированной HNO_3 и 10 г нитрата аммония в 1 л воды).

Осадок с фильтром переносят в тот же стакан, в котором производилось осаждение, добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4, 30 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Если раствор оказался желтым, добавляют 2 мл концентриованной H_2SO_4, 5 мл концентрированной HNO_3 и 5—10 капель концентрированной $HClO_4$ и выпаривают до прекращения выделения белых паров. После охлаждения соли растворяют в воде, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 10,0 мл раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 2—3 капли раствора перманганата калия (25 г/л) для окисления Sb(III), взбалтывают 5 мин, добавляют одну каплю раствора нитрита калия (100 г KNO_2 в 1 л) и 0,5 мл раствора мочевины (100 г/л). Раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком по фенолфталеину до слабо-розового окрашивания, добавляют по каплям H_2SO_4 (1 : 4) до исчезновения розового окрашивания и избыток 5 мл кислоты, 1 мл 30 %-ной H_2O_2, 10 мл буферного раствора с pH 5, 1 мл раствора желатина (5 г/л) и 3 мл 0,05 %-ного раствора фенилфлуорона. Через 5 мин переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки HCl (1 : 9). Через 40—50 мин измеряют оптическую плотность при 530 нм по холостой пробе.

Определение в сталях окисленным гематоксилином

Растворяют 0,5 г (содержащие ≤200 мкг Sn) при нагревании в 20 мл HCl (1 : 1). Если остались нерастворимые карбиды и графит, их отфильтровывают и промывают фильтр с осадком HCl (1 : 9). Добавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2, 10 мл раствора сульфата бериллия (1 мг/мл) и 35 мл 10 %-ного раствора ЭДТА. Разбавляют объем до ~150 мл, нагревают до 70—80 °C и добавляют аммиак (1 : 1) до образования осадка и исчезновения темно-коричневого окрашивания раствора и еще 10 мл избытка аммиака. Кипятят 1—2 мин и после охлаждения отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают 3—4 раза аммиаком (1 : 50). Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, развертывают на стенке и растворяют гидрок-

сиды 10 мл HCl (1 : 1) при нагревании. Раствор разбавляют горячей водой до ~150 мл и повторяют осаждение гидроксидов аммиаком, кипятят 1—2 мин и отфильтровывают осадок. Развертывают фильтр с осадком на стенке стакана, смывают фильтр и растворяют осадок в 10 мл горячей HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по индикатору *n*-нитрофенолу и тут же добавляют по каплям 1 н. HCl до полного растворения мути $Be(OH)_2$. После этого добавляют еще 4 мл 1 н. HCl. Разбавляют водой до ~70 мл и добавляют 5 мл 10 %-ного раствора гидрофталата калия (для установления pH 1,6÷1,7), 5 мл 1 %-ного раствора гуммиарабика и 5 мл раствора окисленного гематоксилина. Колбу погружают в кипящую водяную баню на 10 мин и после охлаждения разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 575 нм в кювете 1 см относительно раствора холостого опыта. Градуировочный график строят для области 0—250 мкг.

Раствор окисленного гематоксилина

В конической колбе растворяют 1,5 г гематоксилина в 100 мл этанола. Добавляют к раствору 10 мл 5 %-ной H_2O_2 и нагревают реакционную массу 10 мин на водяной бане с обратным холодильником. По охлаждении полученный продукт растворяют в 500 мл воды. Реактив устойчив в течение 1 мес при хранении на холоду и в темноте. Градуировочный график строят и ведут серию анализов, пользуясь одним и тем же раствором реактива, так как отклонения в условиях приготовления реактива могут влиять на результаты анализа.

ПАЛЛАДИЙ

Реактивы и условия определения

Нитрозо-Р-соль. Величина pH 2,0÷2,6; ε=14000; λ=520 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: до 100 мг Ag(I), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Sb(III) и Zn(II).

β-Нитрозо-α-нафтол. Величина pH 2,5; ε=8000; λ=370 нм (или ε=3000, λ=550 нм). Определяют 1—10 мкг. Мешают цианиды.

Висмутол I, двукалиевая соль. Величина pH 6,5; ε=7000; λ=400 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: NO_2^-, NO_3^- и >10 мкг Au(III) и Rh(III).

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 3÷4; λ=678 нм. Определяют 2—20 мкг/мл. Не мешают: Ag(I), Au(III), Pt(IV), Rh(III), Маскируют ЭДТА: Co(II), Ni(II), Cu(II) и Hg(II).

4-(2-Пиридилазо)резорцин (ПАР). Величина pH 6÷8 или 6 н. H_2SO_4; λ=516 нм. Определяют 5—50 мкг. Мешают: Nb(V), Ta(V), Co(II), Pt(IV) и Ir(III).

Определение Pd(II) в растворе

Определение нитрозо-Р-солью

Отбирают 25,0 нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл раствора уксусной кислоты (25 мл ледяной уксусной кислоты смешаны со 175 мл воды) и 2 мл 0,25%-ного водного раствора нитрозо-Р-соли. Раствор должен иметь pH 2,0÷2,6. После разбавления до метки измеряют оптическую плотность при 510 нм в кювете 5 см по холостой пробе с реактивами.

Определение β-нитрозо-α-нафтолом

Отбирают 20,0 мл нейтрального раствора в делительную воронку и устанавливают pH 2,5 добавкой по каплям HCl (1 : 1) по универсальной индикаторной бумажке с интервалом pH 0,5÷5.0. Добавляют 1 мл 3%-ного раствора комплексона III и 0,1 мл 1%-ного раствора β-нитрозо-α-нафтола в этаноле. Через 10 мин добавляют 1 мл концентрированного аммиака, 20,0 мл толуола и встряхивают 1 мин. Органическую фазу отделяют и измеряют оптическую плотность при 370 нм в кварцевой кювете 5 см по толуолу.

Определение висмутолом I, двукалиевой солью

Отбирают 10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 20 мл, добавляют 2 мл буферного раствора с pH 6,5, 2 мл 5%-ного раствора комплексона III, 2 мл этанола, 2 мл 0,5%-ного раствора висмутола I двукалиевой соли и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 400 нм в кювете 5 см относительно воды.

Буферный раствор, pH 6,5

Растворяют в воде 25 г ацетата аммония, 10 г ацетата натрия, 1 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл водой.

Определение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН)

Отбирают 10,0 мл раствора [⩽200 мкг Pd(II)] в делительную воронку, доводят pH до 3—4 добавкой HCl (1 : 1), добавляют 1 мл 0,2%-ного раствора ПАН в метаноле, нагревают несколько минут на водяной бане. Добавляют 3—4 мл хлороформа, встряхивают 1 мин и после разделения хлороформенную фазу переводят в мерную колбу вместимостью 10 мл. Экстракцию повторяют еще раз. Объединенные экстракты доводят до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность при 678 нм по хлороформу.

Определение 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР)

Отбирают аликвотную часть раствора с содержанием Pd(II) до 10 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 15 мл маскирующего раствора, доводят pH до 7 добавкой по каплям концентрированной HCl, добавляют 10 мл раствора ПАР, разбавляют до метки и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 516 нм, используя для сравнения холостую пробу, приготвленную без добавления раствора ПАР.

Растворы

ПАР, 10^{-3} М. Растворяют 0,215 г 4-(2-пиридилазо)-резорцина в 1 л воды. Для приготовления рабочего раствора 25 мл этого раствора разбавляют 100 мл воды.

Маскирующий раствор. Дистиллированную воду насыщают цитратом натрия, хлоридом калия и ЭДТА. Доводят pH раствора до 7 добавлением твердой лимонной кислоты или по каплям концентрированной HCl.

Примеры определений палладия

Определение в титанпалладиевом сплаве тиогликолевой кислотой

Растворяют 1 г сплава на холоду в платиновой чашке в 30 мл H_2SO_4 (1 : 2) с добавкой 1 мл концентрированной HF. Окисляют раствор на холоду добавлением по каплям HNO_3 (1 : 5) и выпаривают раствор до

появления паров серной кислоты. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают 20,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 40%-ного раствора винной кислоты [для маскирования Ti(IV)], 5 мл 3,2%-ного раствора тиогликолевой кислоты и 1 мл 1%-ного раствора тиомочевины [для восстановления Cu(II)]. Разбавляют водой до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 371 нм, используя для сравнения холостую пробу.

Градуировочный график строят по раствору Pd(II) 0,1 мг/мл для области от 0,05 до 1,0 мг с добавлением 400 мг титана, проводя раствор через все стадии по прописи анализа.

Определение в титановых сплавах с применением ПАН

Растворяют 1 г сплава (с содержанием до 150 мкг Pd) в платиновой чашке в смеси 20 мл HCl (1 : 1) и 10 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты и 1 мл концентрированной HF. Раствор окисляют добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и добавляют 1 г H_3BO_3. Раствор выпаривают почти досуха, растворяют в 10 мл воды, устанавливают pH 3—4 и далее ведут определение, как описано для определения Pd(II) в растворах с применением ПАН.

РТУТЬ

Реактивы и условия определения

Дитизон. Величина pH 1÷2; ε=68000; λ=485 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстрагируют хлороформом или четыреххлористым углеродом. Мешают: Ag(I), Cu(II), Au(III), Pt(IV), Pd(II), I^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. Не мешают: Cl^-, CN^-, SCN^-, Bi(III), Cd(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Sn(II), Tl(I), Zn(II).

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 9,3÷10,0; ε=1000; λ=278 нм. Определяют 10—100 мкг/мл. Экстрагируют четыреххлористым углеродом. Мешают: Cu(II), Bi(III), Tl(I), Ru(IV).

Меркупраль (дикупраль, тетраэтилтиурамидсульфид, диэтилдитиокарбаминат меди). Величина pH 5; ε=1000; λ=445 нм. Определяют 10—50 мкг. Мешают: HNO_3, Ag(I), Sb(III) и Bi(III).

Определение Hg(II) в растворах

Определение дитизоном

В делительную воронку отбирают 20,0 мл испытуемого раствора, содержащего 0,5 н. H_2SO_4, и дважды встряхивают с 10,0 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Второй экстракт должен оставаться зеленым. Объединенные экстраты промывают, сильно встряхивая, сначала 3 порциями по 10 мл 0,1%-ного раствора аммиака, затем 3 порциями раствора уксусной кислоты (15 мл ледяной уксусной кислоты разбавлены до 100 мл водой). Измеряют оптическую плотность при 485 нм в кювете 2 см по четыреххлористому углероду. (Раствор дитизона (см. с. 42).

Определение диэтилдитиокарбаминатом натрия

Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 10—60 мкг Hg(I), добавляют 1 мл концентрированной HNO_3 и нагревают на водяной бане 10 мин для полного окисления Hg(I) до Hg(II). Добавляют 5 мл раствора ЭДТА и 20%-ный раствор NaOH до pH 9,3÷10,0, контролируя

pH с помощью pH-метра. Добавляют 1 мл 1%-ного раствора KCN, 1 мл 0,2%-ного раствора NaДДК и 10 мл четыреххлористого углерода, перемешивают 5 мин электрической мешалкой. После 10 мин отстаивания измеряют оптическую плотность органической фазы в кварцевой кювете при 278 нм по четыреххлористому углероду.

Растворы

ЭДТА. Растворяют 50 г ЭДТА и 25 г карбоната натрия в 800 мл воды; доводят pH раствора до 9,0—9,5 добавлением 20%-ного раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л.

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Раствор 0,2 %-ный. Растворяют 0,20 г NaДДК в воде с 2 каплями 20%-ного раствора NaOH и разбавляют водой до 100 мл. Для очистки раствор обрабатывают двумя порциями четыреххлористого углерода по 25 мл в течение 5 мин. Раствор устойчив до 6 недель.

Примеры определений ртути

Определение в рудах дитизоном

Растворяют 0,5—1 г пробы при умеренном нагревании в 5 мл концентрированной HNO_3. По окончании реакции добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают на песчаной бане до малого объема. По охлаждении разбавляют водой до ~50 мл, фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую до 15 мкг Hg(II), в делительную воронку, добавляют 10 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 5 мл 20%-ного раствора роданида калия [для связывания Ag(I)] и устанавливают pH 2÷3 добавкой 20%-ного раствора ацетата натрия. Добавляют 15 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают 1 мин. После разделения отделяют органическую фазу, промывают ее двумя порциями по 15 мл 10%-ного раствора аммиака с несколькими каплями раствора ЭДТА для удаления избытка дитизона. Фильтруют через сухой фильтр и измеряют оптическую плотность при 490 нм по четыреххлористому углероду (раствор дитизона 0,001 %-ный в четыреххлористом углероде, см. с. 42).

Определние в рудах диэтилдитиокарбаминатом меди (II)

Смешивают 0,5—5 г пробы с двойным количеством железного порошка в высоком фарфоровом тигле и закрывают сверху порошком оксида цинка. Тигель помещают в отверстие асбестовой плиты и закрывают его золотой крышкой с углублением, в которое помещают лед или холодную воду.

Тигель начинают нагревать: за первые 10 мин дно тигля прогревают до слабого красного каления, затем температуру повышают и в течение 20 мин прокаливают при ярко-красном калении. После охлаждения снимают с тигля золотую крышку, помещают ее в стакан вместимостью 250 мл и растворяют амальгаму в 30 мл HNO_3 (1 : 4) при нагревании до кипения. Переводят раствор в делительную воронку вместимостью 100 мл, устанавливают pH 4 по универсальной индикаторной бумажке добавкой 2 н. раствора аммиака, добавляют 25 мл буферного раствора с pH 4 и 25 мл раствора CuДДК. Встряхивают 1 мин, после разделения фильтруют органическую фазу через сухой фильтр в кювету и измеряют оптическую плотность при 435 нм по четыреххлористому углероду.

Растворы

Диэтилдитиокарбаминат меди (II). Отбирают 50,0 мл раствора сульфата меди (0,6285 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворены в 1 л воды), разбавляют 200 мл воды и переводят в мерную колбу вместимостью 2 л, добавляют небольшой избыток (~0,8 г) NaДДК, растворенные в 50 мл воды, и несколько миллилитров 2 н. раствора аммиака. Добавляют в колбу 1 л четыреххлористого углерода и встряхивают с раствором комплекса CuДДК. Водную бесцветную фазу отсасывают; органическую фазу промывают водой, воду отсасывают. Органическую фазу разбавляют четыреххлористым углеродом до метки, фильтруют от остатков воды через сухой складчатый фильтр и хранят в бутыли коричневого стекла. В 25 мл этого раствора содержатся 100 мкг Cu(II).

Буферный раствор, pH 4. Смешивают равные объемы 1 н. раствора уксусной кислоты и 1 н. раствора ацетата натрия.

Определение в рудах меркупралем

Смачивают 0,2—0,5 г пробы несколькими каплями воды, добавляют смесь 10 мл концентрированной HCl и 3 мл концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают для удаления оксидов азота. Переводят раствор возможно малым количеством воды в дистилляционную колбу *1* вместимостью 100 мл перегонного аппарата (рис. 1), добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и несколько стеклянных бусинок. Колбу нагревают и собирают дистиллят в колбу-приемник *5* вместимостью 250 мл. Перегонку ведут до появления белых паров SO_3. После этого добавляют по каплям 25 мл HCl (1 : 1) из капельной воронки *2* в течение 45 мин. Температура при этом должна сохраняться равной 110—130 °С. После охлаждения омывают холодильник *4* водой, переводят раствор в мерную колбу на 100—250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора в делительную воронку. Поскольку в дистилляте находится много растворенного свободного хлора, добавляют к аликвоту в воронку 10 мл насыщенного раствора сульфата железа (II) и перемешивают. После этого не должно быть запаха свободного хлора.

Добавляют к раствору в делительную воронку 20—25 мл буферного раствора до установления pH 5, 15 мл раствора меркупраля и встряхивают в течение 3—5 мин. Спускают водную фазу, промывают бензольную фазу еще два раза водой, затем переводят ее в мерную колбу вместимостью 25 мл и разбавляют этанолом до метки. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 420—430 нм по бензолу.

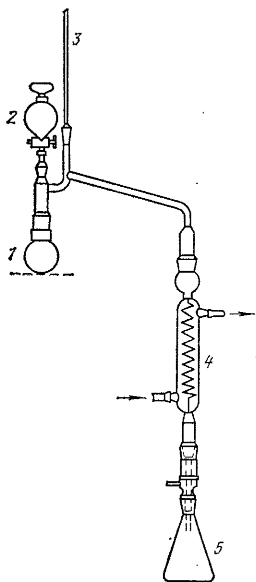


Рис. 1. Схема дистилляционного аппарата для определения ртути:

1 — перегонная колба вместимостью 100 мл; *2* — капельная воронка; *3* - термометр; *4* -холодильник; *5* колба-приемник

Растворы

Меркупраль. Смешивают 50 мл насыщенного раствора тетраэтилтиурамидсульфида (с $t_{кип}=70\,°C$) в этаноле с 50 мл насыщенного раствора сульфата меди в этаноле и оставляют стоять смесь на 48 ч. Выделившиеся темные кристаллы комплекса меди отфильтровывают с отсасыванием, промывают сначала водой, затем малым количеством этанола и высушивают на воздухе. Для работы готовят раствор 10 мг меркупраля в 1500 мл бензола.

Буферный раствор, pH 5. Растворяют 250 г трехводного ацетата натрия в 500 мл воды, добавляют 59 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 600 мл.

СВИНЕЦ

Реактивы и условия определения

Дитизон. Величина pH 7—8; ε=62000; λ=520 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция четыреххлористым углеродом или хлороформом. Мешают: Bi(III), Cr(VI), Fe(III), Mn(II), Tl(I). Не мешают до 1 г: Cl^-, Br^-, I^-, F^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат, тартрат, ацетат, оксалат. После установки pH 7—8 добавляют 0,5 мл 15 %-ного раствора NH_4OH.

Диэтилдитиокарбаминат натрия. Величина pH 10,5; ε=11000; λ=436 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция хлороформом. Мешают: Fe(III), Sn(II), Sb(III), Hg(II), Ag(I), Co(II). Не мешают до 1 г: Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, ацетат, оксалат, фосфат. При установке pH 10÷11 аммиаком Cd(II), Zn(II), Ni(III), Cu(II), Mn(II), Al(III) маскируют цианидом.

Определение Pb(II) в растворах

Определение дитизоном

В делительной воронке устанавливают в 20,0 мл испытуемого раствора pH 7÷8 добавкой аммиака (1 : 1) или 1 н. раствора HNO_3. Добавляют 2 мл раствора цианида калия (10 г KCN в 100 мл воды), 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина (10 г в 100 мл воды), 2 мл раствора тартрата калия — натрия (10 г в 100 мл воды) и 5 мл раствора дитизона. Встряхивают 30 с, после разделения фаз измеряют оптическую плотность при 520 нм в кювете 1 см по четыреххлористому углероду (раствор дитизона — 0,001 %-ный в четыреххлористом углероде, см. с. 42). Раствор отбирают пипеткой (точно!).

Определение диэтилдитиокарбаминатом натрия

В делительную воронку к 20,0 мл испытуемого раствора добавляют 2 мл раствора цитрата натрия (10 г трехзамещенного цитрата натрия двухводного растворены в 100 мл воды), 5 мл раствора цианида калия (10 г KCN — в 100 мл воды) и 5 мл раствора NaДДК (100 мг — в 100 мл воды). Раствор встряхивают 1 мин с 10 мл, затем с 5 мл хлороформа. Объединенные экстракты встряхивают 30 с с 5 мл раствора сульфата меди и фильтруют через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью

20 мл. Раствор сульфата еще раз встряхивают с 3 мл хлороформа. Объединенные экстракты в мерной колбе доводят хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 436 нм в кювете 5 см по хлороформу.

Раствор сульфата меди

Растворяют 1 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 200 мл воды и добавляют концентрированный аммиак до полного растворения образовавшегося вначале осадка гидроксида меди. Раствор разбавляют водой до 250 мл. Величина pH раствора должна быть ~10,6.

Примеры определений свинца

Определение в меди и никеле диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 2 г пробы в 25 мл HNO_3 (1 : 1). Отгоняют оксиды азота кипячением, по охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть 5,00—50,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 40—50 мл 40%-ного раствора винной кислоты, 2—3 капли 1%-ного этанольного раствора фенолфталеина, 2%-ный раствор NaOH до появления красной окраски и еще 30 мл избытка его. После этого добавляют 10%-ный раствор цианида калия до исчезновения голубого и появления розового окрашивания раствора. Добавляют еще 5 мл 10%-ного раствора KCN, 5 мл 1%-ного раствора NaДДК, 25 мл хлороформа и встряхивают 10 мин. Органическую фазу сливают в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл 5%-ного раствора сульфата меди (II) и встряхивают 10 мин. После разделения желтую органическую фазу фильтруют через сухой фильтр в небольшой стакан. Измеряют оптическую плотность в случае малого содержания при 420 нм, большого — при 470 нм по хлороформу.

При содержании Pb<0,01 % рекомендуют брать бóльшую навеску и применять для осаждения $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ в качестве коллектора. После растворения гидроксидов в HNO_3 ведут далее определение так, как описано выше.

Определение в бронзе и латуни диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 0,1—1 г пробы в 10 мл HNO_3 (1 : 1). Если образовался осадок метаоловянной кислоты, добавляют несколько капель концентрированной HCl. Раствор разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в делительную воронку и ведут далее определение так, как в меди и никеле.

Определение в алюминии диэтилдитиокарбаминатом натрия

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 150 мл в 12 мл 20%-ного раствора едкого натра. Для растворения гидроксидов добавляют 10 мл 20%-ного раствора тартрата калия-натрия (сегнетовой соли) и нагревают. После охлаждения добавляют 10 мл 10%-ного раствора цианида калия и 2 мл 1%-ного раствора NaДДК.

Переводят раствор в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают 2 мин. Бесцветный хлороформенный слой фильтруют через маленький сухой фильтрат в делительную воронку вместимостью 50 мл. Водную фазу встряхивают еще раз с 8 мл хлороформа в течение 1 мин. Объединенные профильтрованные экстракты дополняют до 20 мл хлороформом. Добавляют к экстракту 2 мл 5%-ного раствора сульфата меди (II) и встряхивают 1—2 мин. Желто-коричневый хлороформенный экстракт фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 мл, водную фазу и фильтр промывают 2—3 мл хлороформа, доводят хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 420 или 470 нм по хлороформу.

Определение в монаците дитизоном

Подходящую навеску монацита (~50 мг с содержанием Pb ~150 мкг) нагревают в конической колбе, закрытой маленькой воронкой, с 3 мл концентрированной H_2SO_4 при 150—200 °С в течение 1 ч. После охлаждения добавляют 30 мл HNO_3 (1 : 2) и кипятят до удаления оксидов азота; добавляют 20 мл горячей воды и нагревают 15 мин на водяной бане. Если нерастворимый остаток невелик, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой и после охлаждения доводят до метки. Если же остаток велик, раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 мл и промывают фильтр HNO_3 (1 : 99). Фильтр с осадком переводят в небольшой платиновый тигель, стенки которого обмыты HNO_3 (1 : 1), смачивают фильтр концентрированной H_2SO_4, сушат и озоляют при 900 °С. По охлаждении добавляют концентрированную HF и HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток выпаривают досуха несколько раз с концентрированной HNO_3, чтобы полностью удалить HF. Остаток растворяют в горячей HNO_3 (1 : 9). Этот раствор присоединяют к основному фильтрату и объем в колбе доводят до метки.

Отбирают 10,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 3%-ного раствора сернистой кислоты, 5 мл раствора цитрата натрия и несколько капель раствора индикатора *m*-крезолпурпурового. Добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до появления красной окраски и еще избыток аммиака 4,5 мл, а также 2,5 мл раствора цианида калия. Величина pH раствора должна быть 9,2. После этого добавляют 10 мл раствора дитизона I и встряхивают 1 мин. Хлороформенный экстракт переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл. Водную фазу экстрагируют еще раз 10 мл раствора дитизона I и встряхивают 30 с. Экстракты объединяют, к водной фазе добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают. К объединенным экстрактам добавляют 25 мл HNO_3 (1 : 99) и также встряхивают в течение 30 с. Хлороформенную фазу отделяют и выбрасывают. Водную фазу промывают встряхиванием с 25 мл хлороформа. К водной фазе, pH которой доводят до 9,2 добавкой раствора цитрата натрия, добавляют 5 мл раствора цианида калия и 15,0 мл раствора дитизона II и встряхивают 2 мин. После разделения хлороформенную фазу фильтруют через фильтробумажную пробку, помещенную в сливную трубку делительной воронки. Измеряют оптическую плотность при 520 нм по хлороформу.

Растворы

Цитрат натрия. Растворяют 500 г цитрата натрия в воде, доводят pH раствора до 9,2 добавкой концентрированного аммиака и разбавляют до 1 л. Раствор очищают встряхиванием несколько раз с небольшим количеством раствора дитизона в хлороформе (50 мг дитизона в 1 л). Встряхивают до тех пор, пока органическая фаза будет оставаться зеленой. Затем встряхивают с небольшой порцией хлороформа для удаления дитизона.

Цианид калия. Растворяют 100 г цианида калия в воде и разбавляют до 1 л. К 100 мл этого раствора добавляют 75 мл 15 н. раствора аммиака и 325 мл воды.

Дитизон (очистка). Растворяют 0,5 г дитизона в хлороформе. Промывают 4 раза в делительной воронке порциями по 50—75 мл аммиака (1 : 99). Хлороформенную фазу отделяют, а объединенный аммиачный экстракт фильтруют через ватный тампон в делительную воронку. Добавляют по каплям перегнанную HCl (1 : 1) до кислой реакции и экстрагируют выпавший дитизон 2—3 порциями по 15—20 мл хлороформа. Объединеный экстракт промывают дважды водой и осторожно выпаривают хлороформ при 50 °C ($t_{кип}$=61,2 °C). Очищенный дитизон высушивают в эксикаторе.

Раствор дитизона I. Растворяют 18 мг очищенного дитизона в 1 л хлороформа.

Раствор дитизона II. Растворяют 8 мг очищенного дитизона в 1 л хлороформа.

СЕРЕБРО

Реактивы и условия определения

Дитизон. Раствор 0,5 н. H_2SO_4; ε=30500; λ=462 и 640 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция четыреххлористым углеродом или хлороформом. Мешают: Au(III), Hg(II), Pd(II), большие количества Cu(II).

p-Диметиламинобензилиденроданин. Раствор 0,05 н. HNO_3, ε=20000; λ=470 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Au(III), Pt(IV), Pd(II) и Hg(II), большие количества посторонних солей. Не мешает Cu(II).

Меркупраль (дикупраль, тетраэтилтиурамидсульфид). Среда слабокислая; λ=420 нм. Определяют 10—50 мкг. Мешают: NO_3^-, Hg(II), Sb(III) и Bi(III).

Примеры определений серебра

Определение в силикатных рудах меркупралем

Смачивают 0,2—2 г пробы в платиновом тигле несколькими каплями воды и осторожно заливают смесью кислот [концентрированной HF, 60%-ной $HClO_4$ и концентрированной HNO_3 (30 : 5 : 1)]. Нагревают и упаривают до густых белых паров $HClO_4$. Добавляют по охлаждении немного смеси кислот и снова выпаривают. После охлаждения переводят содержимое чашки бидистиллятом в мерную колбу вместимостью 100 мл, выдерживают на водяной бане 10—15 мин, охлаждают и бидистиллятом разбавляют до метки. Фильтруют часть раствора через сухой плотный фильтр в сухой стакан. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 10—50 мкг Ag(I), в делительную воронку, добавляют 15 мл раствора дикупраля, разбавляют бидистиллятом до объема ~60—80 мл и встряхивают 3—4 мин. После разделения спускают водную фазу, бензольную фазу еще раз встряхивают с бидистиллятом, переводят органическую фазу в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят этанолом до метки. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 420 нм по бензолу (раствор меркупраля см. с. 127).

Определение в рудах p-диметиламинобензилиденроданином

Сплавляют 0,5—1 г пробы с 15—20-кратным количеством бисульфата калия в кварцевом или фарфоровом тигле, нагревая сначала умеренно, затем 15—20 мин при красном калении. После охлаждения плав растворяют в 50—80 мл воды при нагревании в стакане, тигель очищают, раствор вместе с нерастворимым остатком переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. После отстаивания нерастворимого остатка отбирают аликвотную часть прозрачного раствора, содержащего 10—60 мкг Ag(I), в стакан вместимостью 250 мл и разбавляют водой до ~100 мл, добавляют достаточное количество 0,2 М раствора ЭДТА для связывания тяжелых металлов. Добавляют концентрированный аммиак до слабощелочной реакции, а также 3 мл 0,2%-ного раствора (этанольного) p-диметиламинобензилиденроданина и нейтрализуют концентрированной уксусной кислотой до pH 6÷7 до начала выпадения осадка реагента. Дают постоять 2 ч в темноте, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 G и промывают небольшим количеством воды. Тигель с осадком ставят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 40 мл этанола в тигель и кипятят 15 мин, закрыв стакан часовым стеклом. После охлаждения обмывают стенки тигля холодным этанолом и отсасывают раствор. Стенки стакана и осадок на фильтре промывают этанолом до тех пор, пока фильтрат будет бесцветным; его выбрасывают. В стакан, в котором проводилось осаждение, наливают 5 мл 0,5%-ного раствора цианида калия в 0,001 н. растворе NaOH, обмывая при этом стенки стакана. Раствор просасывают через осадок на фильтре. Операцию обмывания стакана и растворения осадка повторяют еще раз с 5 мл раствора KCN. Обмывают стакан и тигель водой, переводят фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 460 нм по холостой пробе.

Определение в чистой меди дитизоном

Растворяют 1 г пробы в 5 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют 10 мл воды. Добавляют 5 мл раствора сульфата таллия (I) (коллектор) и при размешивании добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора бромида калия. Выделившуюся суспензию центрифугируют и промывают осадок два раза по 10 мл промывной жидкости. Осадок переводят с помощью 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) в стакан, упаривают до 2—3 мл. После охлаждения разбавляют 10 мл воды, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА, 5 мл 10%-ного раствора ацетата натрия и устанавливают pH 5 добавкой аммиака (1 : 1) или H_2SO_4(1 : 1). Этот раствор экстрагируют несколько раз по 3 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде (20 мг в 500 мл), пока зеленая окраска органической фазы после экстракции останется без изменений. Объединенные органические экстракты промывают в 10 мл 2 н. H_2SO_4 и реэкстрагируют Ag(I) смесью 15 мл 2 н. H_2SO_4 и 2 мл 0,1%-ного раствора $KMnO_4$. Избыток перманганата восстанавливают добавкой 1 мл 5%-ного раствора сульфита натрия и снова экстрагируют Ag(I) из водной фазы 5,0 мл раствора дитизона. Органическую фазу после отделения центрифугируют 1,5 мин при 4000 об/мин и измеряют ее оптическую плотность при 620 нм в кювете 2 см по холостой пробе, приготовленной из равного объема раствора дитизона. Определяют до $7 \cdot 10^{-6}$% из навески 1 г.

Растворы

Сульфат таллия (I). Растворяют 1 г таллия в 10 мл 2 н. H_2SO_4 в присутствии платиновой проволоки или жести. Раствор разбавляют до 100 мл водой.

Дитизон. Растворяют 20 мг дитизона в 500 мл четыреххлористого углерода. Размешивают электрической мешалкой 20 мин со 100 мл 1 н. H_2SO_4, содержащей 1 г сульфита натрия. Смесь хранят в склянке коричневого стекла. Для экстракции перед применением раствор разбавляют четыреххлористым углеродом (1 : 5).

Промывной раствор. К 100 мл 2н. H_2SO_4 добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора бромида калия.

Определение в золоте высокой чистоты дитизоном

Растворяют 1 г золота в 10 мл царской водки и выпаривают почти до суха. Остаток растворяют в 10 мл 3 н. HCl, затем раствор переводят в делительную воронку и доводят водой до ~20 мл. Проводят экстракцию Au(III) 10 мл этилацетата. Водный слой переводят в стакан, добавляют 1 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают [для восстановления остатков Au(III)], затем добавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 2) и упаривают до паров SO_3. По охлаждении добавляют 20 мл воды, 2 мл 3%-ного раствора ЭДТА [для маскировки Cu(II)] и устанавливают pH 2 добавкой аммиака (1 : 1). Переводят раствор в делительную воронку и экстрагируют Ag(I) порциями по 3—5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока органическая фаза не приобретет устойчивой зеленой окраски. Из органической фазы Ag(I) экстрагируют 3 мл смеси (1 : 1) 20%-ного раствора хлорида натрия и 0,03 н. HCl и разбавляют водой до 60 мл. Снова экстрагируют Ag(I) 10 мл 0,001%-ного раствора дитизона. Органический слой промывают дважды 5 мл H_2SO_4 (1 : 100) и 5 мл NH_4OH (1 : 100), водный слой должен быть бесцветным. Измеряют оптическую плотность органической фазы при 462 нм по четыреххлористому углероду.

СКАНДИЙ

Реактивы и условия определения

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 1,5÷5. $\varepsilon=29000$; $\lambda=560$ нм. Определяют 0,1—2,0 мкг. Мешают: Th(IV), Ti(IV), Fe(III), F^- и PO_4^{3-} а также Al(III), Bi(III), In(III), Y(III). Не мешают: РЗЭ, оксалат, SO_4^{2-}; Ce(IV) восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Ализарин С. Величина pH 3,5; $\varepsilon=5400$; $\lambda=520$ нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Al(III), Ba(II), Be(II), Bi(III), Co(II), Ca(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), K(I), Pb(II), Pt(IV), Sn(IV), Tl (I) и РЗЭ.

Стильбазохром. Величина pH 3÷4; $\lambda=620$ нм. Определяют 0,01—0,1 мкг/мл. От мешающих элементов отделяют осаждением Sc(III) тартратом, используя соли Y(III) в качестве коллектора.

Определение Sc(III) в растворе

Определение ализарином С

Отбирают 10,0 мл нейтрального испытуемого раствора в мерную колбу вместимостью 20 мл, добавляют 5 мл буферного раствора pH 3,5 и 2,00 мл раствора ализарина С. После разбавления до метки pH раствора должен быть 3,5. Измеряют оптическую плотность при 520 нм в кювете 5 см по раствору ализарина С.

Растворы

Буферный раствор, pH 3,5. Растворяют 100 г ацетата аммония в 250 мл воды, устанавливают pH 3,5 добавкой по каплям концентрированной HCl и разбавляют водой до 500 мл.

Ализарин С. Растворяют 0,1 г натриевой соли ализаринсульфоновой кислоты в 100 мл воды.

Примеры определения скандия

Определение в магнии и магниевых сплавах ксиленоловым оранжевым

Растворяют 0,1 г (при 0,005—0,05 % Sc) или 1 г (при 0,001—0,005 % Sc) в 10—20 мл HCl (1 : 1) и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 5 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, затем 50%-ный раствор ацетата натрия до появления голубой окраски бумажки конго-рот, 5 мл буферного раствора pH 1,5 и 5 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого. Разбавляют до метки водой, перемешивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность при 560 нм в кювете 3—4 см по холостой пробе.

Если в сплаве содержится Zr, то его отделяют после растворения пробы в HCl осаждением фениларсоновой кислотой. Если содержание Sc в сплаве >0,05 %, от раствора навески отбирают аликвот для определения Sc(III).

Буферный раствор, pH 1,5.

Смешивают 263 мл 0,2 н. HCl с 500 мл 0,2 н. раствора хлорида калия.

Определение в меди ксиленоловым оранжевым

Растворяют 1 г пробы в 15 мл HNO_3 (1 : 1). Добавляют 10 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах 6 М раствора HCl, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют этой же кислотой до метки.

Отбирают 10,0 мл раствора и пропускают через ионообменную колонку со смолой довекс 1×8 или вофатит L 150 со скоростью 15—20 мл/ч. Колонку элюируют 75 мл 6 н. раствором HCl; Cu(II) остается в колонке. Раствор Sc(III) в элюате выпаривают досуха. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах 0,01 М раствора $HClO_4$ и переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого в 0,01 М растворе $HClO_4$ и разбавляют 0,01 М раствором $HClO_4$ до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 553 нм в кювете 1 см по холостой пробе.

Медь можно так же отделить электролизом, однако такое отделение возможно только при больших концентрациях Sc(III), так как после электролиза Cu(II) частично остается в растворе, что влияет на определение Sc(III). С помощью этой методики можно отделять Sc(III) также от других чистых элементов, которые образуют хлоридные комплексы, например Fe(III), Zn(II), Co(II), Ge(IV), U(VI) и др.

Ионообменная колонка. Колонку длиной 200 мм и диаметром 2 мм заполняют смолой довекс 1×8 или вофатит L150, подготовленными обычным способом. Перед работой колонку промывают 6 М раствором HCl.

Определение в минералах с применением стильбазохром

Растворяют 0,1 г пробы в платиновой чашке в 10 мл концентрированной HF и 5 мл H_2SO_4 (1 : 4) и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают до паров SO_3. Это выпаривание повторяют трижды. При последнем выпаривании удаляют бóльшую часть кислоты. Смачивают остаток 3 мл HCl (1 : 1), разбавляют водой до объема ~50 мл и нейтрализуют 5%-ным раствором NaOH по красной бумажке конго. Раствор переводят в стакан вместимостью 250 мл и добавляют 5%-ный раствор NaOH, чтобы его концентрация в конечном объеме достигала 1 %. Нагревают на водяной бане до коагуляции осадка, фильтруют через фильтр белая лента и промывают 1%-ным раствором NaOH. Осадок растворяют на фильтре в 10 мл кон-

центрированной HCl и хорошо промывают фильтр водой. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 мл и выпаривают почти досуха. Растворяют остаток в 25 мл воды, добавляют 0,5 мл 0,1 М раствора соли иттрия [Y(III)] в качестве коллектора. Осторожно добавляют аммиак (1 : 1) до образования мути, которую растворяют добавкой по каплям HCl (1 : 1). Добавляют 20 мл 40 %-ного раствора виннокислого аммония, нагревают до кипения, добавляют аммиак (1 : 1) до желтой окраски нейтрального красного и еще избыток 5 мл. Нагревают раствор на водяной бане 1 ч и оставляют для осаждения осадка оксалата [Y(III) вместе со Sc(III)]. Фильтруют спустя 12 ч через фильтр белая лента с добавкой фильтробумажной массы. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают; растворяют остаток в 3 мл HCl (1 : 1) и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 20 мл воды с 2 каплями HCl (1 : 1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 10,0—20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл 0,1 М уксусной кислоты и 5 мл 0,1 %-ного раствора стильбазохром (водного), разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 620 нм по холостой пробе.

СУРЬМА

Реактивы и условия определения

Родамин Б. Раствор 6—7 н. HCl или H_2SO_4; $\varepsilon=82000$; $\lambda=565$ нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция бензолом или изопропиловым эфиром: Мешают: Au(III), Cr(VI), Fe(III), Tl(I), U(VI), V(V), W(VI), окислители (NO_3^-). Не мешают: Ag(I), Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Hg(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cl^-, F^-, SO_4^{2-}.

Иодид калия. Раствор 2,2—4,0 н. H_2SO_4; $\varepsilon=4000$; $\lambda=330$ или 425 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Bi(III), Hg(II), Pb(II).

Кристаллфиолет. Величина pH 1,5÷2,3; $\lambda=610$ нм. Определяют 0,1—1,0 мкг. Экстрагируют трихлорэтиленом. Мешают: Zn(II), Cd(II), Hg(II), Tl(I) и Au(III).

Брензкатехинвиолет. Раствор 0,02—0,15 н. HCl; $\lambda=580$ нм. Определяют 0,01—0,1 мкг/мл. Мешают: F^-, оксалаты, тартраты, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}. Многие мешающие элементы [Cu(II), Ni(II), Cr(III) и др.] маскируют ЭДТА.

Определение Sb(III) в растворах

Определение родамином Б

В делительную воронку отбирают 20,0 мл испытуемого раствора (6—7 н. раствора HCl), добавляют 0,1 мл 0,1 М раствора сульфата церия, 0,1 мл 1 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и сразу же 4 мл 0,2 %-ного раствора родамина Б. Раствор перемешивают, добавляют 10,0 мл бензола и встряхивают 1 мин. После отстаивания фильтруют органическую фазу через сухой фильтр и измеряют оптическую плотность при 565 нм в кювете 1 см по холостой пробе с реактивами, экстрагированной бензолом.

Раствор сульфата церия, 0,1 М

Растворяют 4,1 г сульфата церия $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл 1 н. раствора H_2SO_4.

Примеры определений сурьмы

Определение в барите кристаллфиолетом

Растворяют 1 г пробы при слабом нагревании (ни в коем случае не до кипения!) в смеси 15 мл концентрированной HCl и 5 мл концентрированной HNO_3. Раствор разбавляют ~12 мл воды и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют концентрированную HCl, чтобы получить в конечном растворе концентрацию 8 н. (~52 мл), и разбавляют до метки водой. Дают осадку осесть и отбирают пипеткой аликвотную часть прозрачного раствора в стакан вместимостью 50 мл. Доводят объем до 10 мл добавкой 8 н. раствора HCl. Если в растворе не содержится Fe(III), добавляют 3 капли 0,5 %-ного раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и проводят восстановление Fe(III) добавлением по каплям 10 %-ного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (до обесцвечивания). Добавляют 0,5 мл 10 %-ного раствора нитрита натрия и дают постоять 3—5 мин. Добавляют 5 или 10 мл воды, 1 мл 25 %-ного раствора мочевины и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 250 мл. Добавляют воды до 50 или 100 мл, 1 мл 0,2 %-ного раствора кристаллфиолета, 20 мл трихлорэтилена и перемешивают 1 мин. Органическую фазу отделяют в мерную колбу вместимостью 50 мл и трихлорэтиленом доводят до метки. Измеряют оптическую плотность при 610 нм по трихлорэтилену.

Определение в рудах иодидом калия

Перемешивают 0,1—0,5 г тонко растертой пробы в высоком фарфоровом тигле с шестикратным количеством смеси карбоната натрия и серы (4 : 3). Сверху засыпают еще ~0,3 г смеси и ставят тигель в муфельную печь, прогретую до температуры $\leqslant 150$ °C. В течение 15—20 мин повышают температуру до 300 °C и выдерживают пробу 20—30 мин. Затем повышают температуру в течение 20—30 мин до 400—450 °C. После охлаждения тигель нагревают в стакане вместимостью 100 мл с 15 мл воды. После выщелачивания тигель обмывают и убирают, раствор фильтруют в стакан вместимостью 100 мл и промывают фильтр 2—3 раза 1 %-ным раствором сульфида натрия. К раствору добавляют 6—8 мл смеси 2 ч. H_2SO_4 (1 : 1) и 1 ч. 30 %-ной H_2O_2 и выпаривают до 5—8 мл. После добавления 3 мл концентрированной HNO_3 нагревают до паров SO_3, при этом появляются шарики серы. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров SO_3. К остатку добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до растворения солей. По охлаждении добавляют 15 мл горячей воды, хорошо перемешивают и фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл. Стакан и фильтр промывают небольшим количеством воды. Добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл раствора иодида калия — тиомочевины, разбавляют водой до метки и через 1 мин измеряют оптическую плотность при 425 нм по холостой пробе.

Раствор иодида калия — тиомочевины

В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют в воде 10 г тиомочевины и 150 г иодида калия. Раствор разбавляют водой до метки, хранят в темной склянке.

Определение в руде брензкатехинфиолетом

Разлагают 0,5—1 г пробы в платиновой чашке 10 мл концентрированной HF и 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), и раствор выпаривают досуха. После охлаждения остаток растворяют в 10%-ной H_2SO_4, переводят в мерную колбу и этой же кислотой доводят до 100 мл. Отбирают 5,00—10,00 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, окисляют раствор [до Sb(V)] добавкой по каплям 0,2 н. раствора $KMnO_4$ и устраняют его избыток добавкой 0,1 M раствора сульфата железа (II). Добавляют 5 мл 0,05 M раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов) и 3,2 мл 0,04 %-ного раствора брензкатехинфиолета, устанавливают pH 1 добавкой аммиака (1 : 1) и доводят 0,1 н. раствором HCl до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность при 580 нм по холостой пробе.

Определение в свинце кристаллфиолетом

Растворяют 1 г пробы в 10 мл HNO_3 (1 : 3) при нагревании, далее нагревают до удаления оксидов азота, добавляют 5 мл HCl (3 : 1) и выпаривают досуха. Остаток смачивают 5 мл HCl (3 : 1) и снова выпаривают досуха. Наконец, добавляют 10 мл HCl (3 : 1) и нагревают 5—6 мин на кипящей водяной бане. Добавляют 1—2 капли 10%-ного раствора хлорида олова в концентрированной HCl и охлаждают. Если раствор остался желтым, добавляют еще одну каплю раствора хлорида олова. Добавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и дают постоять 5 мин [окисление до Sb(V)]. Добавляют 10 мл воды и 1 мл насыщенного раствора мочевины, разбавляют до ~75 мл водой и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 250 мл. Добавляют 0,5 мл 0,2%-ного раствора кристаллфиолета, 7 мл толуола и встряхивают 1 мин. После отделения водной фазы измеряют оптическую плотность толуольного экстракта при 610 нм по холостой пробе.

Раствор мочевины

Растворяют 50 г мочевины в 50 мл горячей воды и, если требуется, фильтруют.

Определение в олове кристаллфиолетом

Растворяют 0,1 г пробы в 2 мл концентрированной H_2SO_4 и 10 мл HCl (1 : 1) при нагревании. Затем добавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и далее ведут определение, как в свинце (см. выше), не разбавляя раствор до ~75 мл водой, экстракцию проводят из объема 30 мл, применяя 10 мл толуола.

Методика пригодна для определения Sb в области от 0,002 до 0,1 %. При содержании Sb>0,1 % при растворении добавляют 1 г хлорида натрия.

Определение в цинке и цинковых сплавах кристаллфиолетом

Растворяют 1 г пробы в 10 мл концентрированной HNO_3. Добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до появления паров SO_3. После охлаждения добавляют 4—5 мл воды и снова нагревают до паров SO_3. По охлаждении добавляют 25 мл HCl (3 : 1) и растворяют соли, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют HCl (3 : 1) до метки.

Отбирают 10,0 мл этого раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл HCl (3 : 1), нагревают, добавляют по каплям 10%-ный раствор хлорида олова (II) в 10%-ной HCl до полного восстановления Fe(III). Раствор охлаждают, добавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и далее ведут определение так же, как в свинце. Методика пригодна для области 0,01—0,05 % Sb.

Определение в серебре кристаллфиолетом

Растворяют 25 г пробы в 125 мл HNO_3 (1 : 2). Упаривают раствор до малого объема, разбавляют водой до 150 мл и добавляют 20 мл 10%-ного раствора сульфата алюминия-аммония (коллектор). Нейтрализуют концентрированным аммиаком до образования осадка и добавляют еще избыток 150 мл концентрированного аммиака. Раствор с осадком нагревают на водяной бане ~30 мин, фильтруют через фильтр белая лента и промывают аммиаком (5 : 95) до отрицательной реакции на $[Ag(NH_3)_2]^+$ с 0,1 н. раствором HCl. Осадок промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20 мл горячей HCl (1 : 20), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 1—2 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки. От этого раствора отбирают 50,0 мл в стакан, добавляют 5 мл концентрированной HCl, нагревают до кипения и проводят восстановление 10%-ным раствором $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10%-ной HCl Добавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и далее ведут определение так же, как в свинце.

Определение в бронзе иодидом калия

Растворяют 0,1 г пробы в мерной колбе вместимостью 100 мл в смеси 5 мл воды и 10 мл концентрированной H_2SO_4, если нужно при нагревании. После охлаждения добавляют 50 мл воды и разбавляют H_2SO_4 (1 : 5) до метки. В другую мерную колбу вместимостью 100 мл, в которой находится 30 мл H_2SO_4 (1 : 5), отбирают 10,0 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл 10%-ного раствора тиомочевины [для восстановления Cu(II) до Cu(I)], 20 мл 10%-ного раствора иодида калия, перемешивают и разбавляют с применением H_2SO_4 (1 : 5) до метки. Через 8—10 мин измеряют оптическую плотность при 425 нм по холостой пробе.

Оптическую плотность измеряют не позднее, чем через 1 ч после возникновения окраски. Методика позволяет определять до 0,05 мг в 100 мл. Если при реакции с иодидом калия возникает свободный иод, его восстанавливают добавкой гипофосфита натрия.

Определение в меди, латуни, никеле и никелевых сплавах иодидом калия

Растворяют 5—10 г пробы в 50—100 мл HNO_3 (1 : 1) и отгоняют кипячением оксиды азота. Добавляют аммиак (1 : 1) до установления pH 1. Добавляют 10 мл 8%-ного раствора нитрата марганца (II), нагревают до кипения и осаждают $MnO(OH)_2$ (коллектор) добавкой 2%-ного раствора перманганата калия. Кипятят еще 3—5 мин, осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. В фильтрате общим объемом 200 мл устанавливают pH 1 добавкой HNO_3 (1 : 1), нагревают до кипения и снова ведут осаждение 2%-ным раствором $KMnO_4$, как и в первый раз. Оба фильтра с осадками переводят в стакан, в котором проводилось осаждение. Добавляют 15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 20 мл концентрированной HNO_3, нагревают изредка добавляя концентрированную HNO_3, до появления паров SO_3 и прозрачности раствора По охлаждении добавляют ~150 мл воды, 150 мл концентрированной HCl и 2—3 г гипофосфита натрия (для отделения As). При наличии Sn(II) добавляют еще 10 г щавелевой кислоты и кипятят ~10 мин. В случае образования темно-коричневого осадка элементного As кипятят еще 10 мин. Дают осадку осесть, фильтруют через небольшой фильтр белая лента с фильтробумажной массой и промывают водой. В раствор погружают медную пластинку (фольгу), которая была предварительно очищена HNO_3 (1 : 1) и хорошо промыта водой (для цементации Sb). Через два часа легкого кипячения медную пластинку, на которой выделилась сурьма, промывают в стаканах: сна-

чала с HCl (1 : 5), затем последовательно в двух стаканах с водой. Пластинку помещают в высокий стакан вместимостью 250 мл, наливают 15 мл 0,5 н. раствора едкого натра и 5—10 капель 15%-ного раствора H_2O_2. Если пластинка не погружается полностью, добавляют несколько миллилитров воды. Раствор кипятят 3—4 мин, пластинку вынимают и обмывают водой над стаканом. Добавляют к раствору 5—10 капель 10%-ного раствора сульфида натрия и ставят стакан в кипящую водяную баню на 15 мин для коагуляции осадка сульфида меди (II). Осадок отфильтровывают через маленький фильтр белая лента и промывают горячим 1%-ным раствором сульфида натрия. К прозрачному и бесцветному фильтрату объемом ~50 мл добавляют 10 мл 15 н. H_2SO_4 и упаривают до половины объема, чтобы удалить основную массу сероводорода. Добавляют 1 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до появления белых паров SO_3. После охлаждения добавляют к раствору 5 мл воды и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл. Стакан обмывают 25 мл раствора иодида калия в мерную колбу, затем несколькими миллилитрами воды. По охлаждении и разбавлении до метки измеряют оптическую плотность желтого раствора при 425 нм по холостой пробе.

Методика пригодна для определения Sb в количестве $\leqslant 0{,}05$ %. В сплавах, содержащих Mn>0,5 %, для осаждения раствор нитрата марганца не добавляют.

Раствор иодида калия

Растворяют 120 г иодида калия в 400 мл воды. Растворяют 40 г гипофосфита натрия в 400 мл воды. Оба раствора смешивают и разбавляют водой до 1 л.

Определение в стали родамином Б

Растворяют 0,1 г пробы в стакане вместимостью 100 мл в смеси из 5 мл HNO_3 (2 : 3), 5 мл концентрированной HCl и 5 мл H_2SO_4 (1 : 1). Снимают часовое стекло, нагревают до окончания реакции, далее до паров SO_3 и оставляют дымить 1—2 мин. После охлаждения добавляют 10 мл концентрированной HCl и растворяют соли при слабом нагревании. Быстро охлаждают и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 150 мл, которая содержит точно 15,0 мл изопропилового эфира. Обмывают стакан малым количеством воды в делительную воронку, добавляют еще 35 мл воды и встряхивают 1 мин. После разделения сливают водную фазу. К эфирной фазе добавляют 2 мл раствора солянокислого гидроксиламина и встряхивают несколько секунд. После разделения водную фазу выбрасывают. Добавляют 2 мл 1 н. раствора HCl, встряхивают и после разделения водную фазу отделяют. Затем добавляют 5 мл раствора родамина Б и встряхивают 30 с. После отделения водной фазы органическую фазу, которая содержит окрашенный комплекс Sb(V), сливают в маленький стакан. Измеряют оптическую плотность при 545 нм в кювете 2 см по изопропиловому эфиру.

Эта методика пригодна для коррозионностойких и быстрорежущих сталей. Рекомендуют одновременно вести определения не более чем в двух пробах, не удлиняя период от экстракции до добавки родамина Б. В этот промежуток возникает опасность восстановления Sb(V) до Sb(III), что ведет к заниженным результатам.

Растворы

Родамин Б. Растворяют 0,02 г родамина Б в 100 мл 1 н. раствора HCl.

Гидроксиламин. Растворяют 1 г гидроксиламина солянокислого в 100 мл 1 н. раствора HCl.

Раствор 6 н. HCl. Разбавляют 594 мл концентрированной HCl до 1 л.

Раствор 1 н. HCl. Разбавляют 99 мл концентрированной HCl до 1 л.

Определение в нелегированных сталях иодидом калия

Растворяют 4,0 г пробы в 35—40 мл HNO_3 (3 : 2) в мерной колбе вместимостью 250 мл, добавляя кислоту малыми порциями и помещая колбу в холодную воду во избежание очень бурной реакции. Колбу закрывают маленькой воронкой; после окончания реакции колбу подогревают на водяной бане до полного растворения пробы. После охлаждения добавляют точно 50,0 мл H_2SO_4 (2 : 3), нагревают содержимое колбы почти до кипения и при этой температуре разрушают азотную кислоту добавкой 5 капель из капельницы концентрированной муравьиной кислоты, спуская их через воронку во избежание слишком бурной реакции. Разрушение нитрата считают законченным, если прекратилось выделение бурых паров двуоксида азота. Когда пространство над жидкостью в колбе станет бесцветным, что хорошо видно на фоне белого листа бумаги, нагревание колбы прекращают. После некоторого охлаждения обмывают и убирают воронку и еще раз добавляют пипеткой 50,0 мл H_2SO_4 (2 : 3). По охлаждении разбавляют раствор до метки и перемешивают; если после этого уменьшился объем, то колбу снова доводят до метки. Добавляют в колбу 0,1 г порошка активированного угля и перемешивают. Фильтруют раствор в сухой стакан через сухой фильтр белая лента, отбирают по 50,0 мл раствора в две мерные колбы вместимостью 100 мл и добавляют по 10 мл раствора аскорбиновой кислоты. В одной колбе доводят водой раствор до метки (холостая проба), во второй разбавляют водой до ~85 мл, добавляют 5 мл раствора иодида калия и доводят до метки. Если в растворе появится муть иодида Cu(I) (при высоком содержании Cu в пробе), раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Измеряют оптическую плотность при 20±1 °C через 60 мин после добавки раствора иодида калия при 435 нм в кювете 5 см по холостой пробе.

Этой методикой можно определять содержание Sb в интервале 0,001—0,05 %. Необходимо проводить всю серию определений одними и теми же растворам, приготовленными заранее, и точно соблюдать указания об измерении объемов растворов, так как различия в концентрации H_2SO_4 и иодида калия могут привести к ошибкам определений. При построении градуировочного графика применяют те же реактивы и пипетки для них, соблюдая тот же порядок работы. Берут 9 навесок по 4 г карбонильного (или восстановленного) железа и растворяют их в 40 мл HNO_3 (3 : 2) в закрытом стакане вместимостью 400 мл, добавляют 50 мл H_2SO_4 (3 : 2) и разрушают нитрат добавкой концентрированной муравьиной кислоты, как описано в ходе анализа. Переводят растворы в мерные колбы вместимостью 250 мл, добавляют еще по 50 мл H_2SO_4 (3 : 2), вводят в них стандартный раствор Sb(III) в области от 0,200 до 1,800 мг, доводят до метки, отбирают по 50,0 мл и далее ведут обработку так же, как и аликвотной части раствора пробы.

Растворы

Иодид калия. Растворяют 60,0 г иодида калия вместе с 6 г аскорбиновой кислоты в 40 мл воды, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Раствор применяют свежеприготовленным.

Аскорбиновая кислота. Растворяют 20 г аскорбиновой кислоты в 70 мл воды при нагревании на водяной бане до температуры ≤40 °С. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Раствор применяют свежеприготовленным. Время после добавления аскорбиновой кислоты по ходу анализа не следует растягивать, так как это ведет к занижению оптической плотности.

ТАЛЛИЙ

Реактивы и условия определения

Бриллиантовый зеленый. Раствор 0,1 н. HCl; ε=90000; λ=632 нм. Определяют 0,1—5 мкг. Экстракция изоамиловым эфиром. Мешают: Pb(II), Fe(III), Zn(II) и Cu(II), а также Sb(V), Sn(II), ClO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, W(VI) и SCN^-.

Кристаллфиолет (кристаллический фиолетовый). Раствор 0,1 н. HCl; ε=98000; λ=595 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция изоамиловым эфиром.

Метилфиолет (метиловый фиолетовый). Раствор 0,04—0,10 н HBr; ε=50000; λ=570÷580 нм. Определяют 0,05—4,0 мкг. Экстрагируют изоамиловым эфиром или толуолом. Мешают: H_3BO_3. Au(III), Hg(II).

Родамин Б. Раствор 2 н. HCl; ε=106000; λ=500 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстрагируют изоамиловым эфиром. Мешают: Au(III), Fe(III), Hg(II) и Sb(III).

Определение Tl(III) в растворах

Определение бриллиантовым зеленым

Отбирают 25,0 мл нейтрального испытуемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл HBr (1:8) и 4 мл бромной воды. Избыток брома удаляют кипячением, после охлаждения разбавляют до объема ~50 мл и переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл раствора бриллиантового зеленого, 10,0 мл изоамилового эфира и встряхивают 1 мин. После отделения органическую фазу встряхивают с 1 г безводного сульфата натрия и измеряют оптическую плотность в кювете 1 см при 632 нм по изоамиловому эфиру.

Растворы

Бриллиантовый зеленый. Растворяют 10 мг в 100 мл воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

Бромная вода. Встряхивают 4 г брома со 100 мл воды. После отстаивания избытка брома вода готова к применению.

Определение кристаллфиолетом

В коническую колбу вместимостью 100 мл отбирают 25,0 мл испытуемого раствора и далее ведут обработку, как при определении с бриллиантовым зеленым (см. выше), с тем различием, что применяют 0,5 мл раствора кристаллфиолета (10 мг в 100 мл воды). Оптическую плотность органической фазы измеряют при 595 нм.

Определение родамином Б

Отбирают 20,0 мл раствора, добавляют 4 мл концентрированной HCl и 0,5 мл бромной воды. Раствор должен стать 2 н. по HCl. Нагревают

на паровой бане 15 мин. После охлаждения переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл раствора родамина Б, 10,0 мл изоамилового эфира и встряхивают 1 мин. После отделения органическую фазу встряхивают с 1 г безводного сульфата натрия и измеряют оптическую плотность при 560 нм в кювете 1 см по изоамиловому эфиру.

Раствор родамина Б

Растворяют 0,2 г родамина Б в смеси 20 мл концентрированной HCl с 80 мл воды.

Примеры определения таллия

Определение в рудах бриллиантовым зеленым

Растворяют 1—2 г пробы в платиновой чашке или тигле в 5 мл концентрированной HF и выпаривают досуха. Выпаривают с 5 мл HF еще раз; снова добавляют 5 мл HF и 1 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до прекращения выделения паров SO_3. К сухому остатку добавляют 10 мл воды, нагревают до растворения солей, переводят раствор в стакан, добавляют 5 мл концентрированной HBr и выпаривают досуха. Остаток смачивают бромистоводородной кислотой, насыщенной бромом, и снова выпаривают досуха. Этот процесс повторяют еще раз, но выпаривают не досуха; растворяют остаток в 20—25 мл 1 н. раствора HBr, насыщенного бромом. Раствор охлаждают и переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл; добавляют равный объем изоамилового эфира, насыщенного 1 н. раствором HBr, встряхивают 1 мин и отделяют эфирную фазу. Экстракцию повторяют, экстракты объединяют, промывают 2—3 мл 1 н. раствора HBr, переводят в коническую колбу и выпаривают эфир. Добавляют 1—2 мл концентрированной HCl, 2 мл бромной воды и нагревают до полного отгона брома. После охлаждения переводят раствор в смесительный цилиндр вместимостью 25 мл, добавляют 15—20 капель 0,01 %-ного раствора бриллиантового зеленого и разбавляют водой до 25 мл. Перемешивают, добавляют 3—10 мл изоамилового эфира и сильно встряхивают. Количество изоамилового эфира должно соответствовать содержанию Tl(III), оно должно быть всегда одинаковым и отмериваться точно. Через 20—30 мин переводят органическую фазу в кювету и измеряют оптическую плотность при 635 нм по изоамиловому эфиру.

Определение в цинке метилфиолетом

Растворяют 1 г пробы при нагревании в 20 мл HCl (1:1) с добавкой 2—3 мл концентрированной HNO_3, выпаривают раствор на водяной бане досуха; добавляют 10 мл HCl (1:1) и выпаривают снова. Это выпаривание с 10 мл HCl (1:1) повторяют еще дважды, чтобы полностью удалить HNO_3. Растворяют остаток в 30 мл HCl (1:3), если в растворе выделился двуоксид кремния, его отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают фильтр три раза HCl (1:3). Фильтрат выпаривают почти досуха, к остатку добавляют 5 мл 1 н. раствора HBr, насыщенного бромом, и выпаривают досуха. Выпаривание с 5 мл 1 н. раствора HBr повторяют. Остаток растворяют в 10 мл 1 н. раствора HBr, насыщенного бромом, переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл и обмывают стакан небольшим объемом этой же кислоты. Добавляют в делительную воронку равный объем эфира, насыщенного 1 н. раствором HBr, и встряхивают 2 мин. После разделения переводят водную фазу в другую делительную воронку и повторяют

экстракцию новой порцией эфира. Объединенные экстракты промывают два раза по 5 мл 1 н. раствора HBr, насыщенного эфиром, встряхивая каждый раз по 30 с. Переводят органическую фазу в небольшой стакан, обмывают воронку водой и выпаривают эфир на водяной бане, затем раствор выпаривают досуха. К остатку добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления белых паров SO_3. После охлаждения добавляют осторожно ~5 мл воды, 3 мл HCl (1:1) и 0,2 мл 10 %-ного раствора нитрита натрия, дают 5 мин постоять. После разбавления равным объемом воды раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл и обмывают стакан 5—7 мл воды. Добавляют 0,4 мл 0,2 %-ного раствора метилового фиолетового, 10,0 мл толуола и встряхивают 1 мин. После отделения измеряют оптическую плотность органической фазы при 570—580 нм по толуолу.

ТАНТАЛ

Реактивы и условия определений

Пирогаллол. Раствор 1,2 н. HCl; ε=2400; λ=325÷335 нм. Определяют до 60 мкг. Мешают: Nb(V), Ti(IV), Mo(VI), Pt(IV), Sb(III), U(VI), W(VI), F^- (маскируют борной кислотой).

Метилфиолет (метиловый фиолетовый). Величина pH 2,5 с 0,3 н. раствором HF; ε=75000; λ=570 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция бензолом. Мешают: Cu(II), Mo(VI), Sb(III), Tl(III), Sn(II), NO_3^- и другие окислители. Не мешают: Nb(V), Re(VII), Zr(IV), Ti(IV), W(VI), Fe(III), Ca(II), Mg(II).

ПАР [1-(2-пиридилазо)-резорцин]. Величина pH 4 [для Nb(V) pH 5]; ε=17000; λ=536 нм [для Nb(V) 590 нм, для реактива 420 нм]. Определяют 2—60 мкг. Мешают: Nb(V), Ti(IV), Zr(IV), Fe(III). Для удержания Ta (V) в растворе и маскировки Zr(IV), Hf(III), U(VI), W(VI), Mo (VI) добавляют оксалат, цитрат, ЭДТА, H_2O_2.

Арсеназо I. Раствор 0,1—2,0 н. HCl; λ=580 нм. Определяют 0,05—1 мг. Мешают: РЗЭ, V(V), Zr(IV), Ti(IV) и Fe(III).

Примеры определений тантала

Определение в рудах пирогаллолом

Сплавляют 0,05—0,1 г пробы с 10 г бисульфата калия ($KHSO_4$), как обычно. Охлажденный плав растворяют в 50 мл 5 %-ного раствора оксалата аммония при нагревании на водяной бане и размешивании. После охлаждения раствор переводят в подходящую мерную колбу и разбавляют до метки. Отбирают аликвот, содержащий ~1 мг Ta_2O_5, в мерную колбу вместимостью 50 мл, в которой находится 25 мл 8 н. раствора HCl и 10 мл раствора пирогаллола и разбавляют до метки водой с применением раствора оксалата аммония, чтобы его концентрация в конечном растворе составляла ~0,25 %. Измеряют оптическую плотность в УФ-области при 325 нм по холостой пробе.

Раствор пирогаллола

Растворяют 200 г пирогаллола в 100 мл концентрированной HCl, добавляют 10 мл 2 М раствора хлорида олова (II) и разбавляют до 1 л. Раствор устойчив не более двух дней.

Определение в ниобии метилфиолетом

Растворяют 0,01 г пробы при нагревании на водяной бане в платиновой чашке в 5 мл концентрированной HF с добавлением по каплям концентрированной HNO_3. Раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют 2—3 мл концентрированной HF и снова выпаривают досуха. Добавляют еще раз 1 мл HF и выпаривают досуха на водяной бане. Затем остаток растворяют в 1,5 мл HF и 5—6 мл воды и переводят раствор в парафинированную мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 5,00 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 4 мл воды, 10 мл бензола и 1 мл 0,2 %-ного раствора метилового фиолетового и встряхивают 3—4 раза. После разделения отделяют водную фазу, бензольную фазу промывают 5 мл промывного раствора и центрифугируют 2 мин. Измеряют оптическую плотность при 570 нм по бензолу.

Ниобий Nb(V) также частично экстрагируется бензолом в виде фторидного комплекса с метилфиолетом. Экстрагированный Nb(V) реэкстрагируется промывным раствором, при этом частично экстрагируется и Ta(V), однако в незначительных количествах (~3 %).

Если в пробе содержится B, его удаляют выпариванием с HF, поскольку он мешает определению, так как дает такую же реакцию с метилфиолетом.

Промывной раствор

Готовят 100 мл 0,2 %-ного раствора метилового фиолетового в 0,2—0,3 н. растворе HF.

Определение в цирконии метилфиолетом

Смачивают 0,2 г пробы 20 мл воды и добавляют концентрированную HF до полного растворения. Добавляют избыток 2—3 мл концентрированной HF и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку добавляют 2—3 мл HF, выпаривают досуха, добавляют 1 мл HF и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 3—4 мл воды и 1—2 мл HF, оставляют на водяной бане на 1—2 ч. К остатку добавляют 5 мл воды, 0,2 мл 0,2 %-ного раствора метилфиолета и концентрированного аммиака до появления сине-фиолетового окрашивания. Раствор переводят в делительную воронку, добавляют 2 мл 1,5 н. раствора HF, 5 мл бензола и 1,8 мл 0,2 %-ного раствора метилфиолета. Осторожно встряхивают 3—4 раза, после разделения органическую фазу центрифугируют 30 с. Оптическую плотность прозрачного раствора измеряют при 570 нм по бензолу.

Определение в циркон-, уран-, молибден-вольфрамовых сплавах с применением ПАР

Сплавляют 0,1—0,2 г пробы в кварцевом тигле с 2 г бисульфата калия при 600—800 °С. Если плав оказался не прозрачным, добавляют 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 и снова проводят сплавление. Добавляют к плаву 2 г оксалата аммония, 20—30 мл воды и нагревают до полного растворения. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть, содержащую ~10—100 мкг Ta(V) и не более 5 мг U(VI), Zr(IV), Mo(VI) или W(VI), в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют свежеприготовленный 10 %-ный раствор оксалата аммония и 4 %-ный раствор бисульфата калия с таким расчетом, чтобы в конечном объеме концентрация оксалата составляла ~200 мг, а бисульфата 100 мг [для маскировки Zr(IV), U(VI), Mo(VI) и W(VI)]. Добавляют 1 мл 0,025 М раствора ЭДТА [для маскировки Fe(III)] и буферного раствора с pH 5,5 до объема ~40—45 мл. Добавляют 1 мл 0,1 %-ного раствора ПАР в метаноле и разбавляют буферным раствором до метки. Через 40—60

мин измеряют оптическую плотность в кювете 3—4 см при 536 нм по холостой пробе.

Чувствительность методики составляет 0,2 мкг Ta на 1 мл. Можно определять Ta при концентрации 0,1—1,5 % с относительной ошибкой от 5 до 2 %.

Буферный раствор, pH 5,5

Растворяют в воде 27,22 г трехводного ацетата натрия и разбавляют водой до 1 л (0,2 М). Смешивают 176 мл этого раствора с 24 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты.

Определение в титане с арсеназо I

Растворяют 0,1 г пробы в стакане при нагревании в 20 мл H_2SO_4 (1:1). После окончания реакции добавляют 5 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до появления белых паров SO_3. После охлаждения добавляют 10 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 5,00—10,0 мл в другую мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I, 25 мл HCl (1:1) и нагревают до кипения. Быстро охлаждают раствор, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность при 580 нм по холостой пробе, для приготовления которой берут 10 мл раствора арсеназо I и 25 мл HCl (1 : 1). Мешает Nb; в присутствии Nb определяют сумму Ta и Nb. Не мешают: Al<10 % и Fe<1 %.

Определение в стали пирогаллолом

Растворяют 2—5 г пробы в 25—50 мл HCl (1:1), окисляют добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и кипятят до отгона оксидов азота. Разбавляют водой до объема ~300 мл, добавляют 2 г сульфита натрия, кипятят раствор 5 мин и оставляют при температуре 50—80 °С. Горячий раствор фильтруют и промывают фильтр горячим 2 %-ным раствором HCl. Фильтр с остатком в платиновом тигле сушат, озоляют и выпаривают с 3 мл концентрированной H_2SO_4 и HF (чтобы удалить SiO_2). Выпаривают еще два раза с 3 мл концентрированной H_2SO_4 досуха, добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до объема ~1—2 мл. По охлаждении переводят содержимое тигля в стакан, в котором находится 250 мл 2 %-ного раствора HCl. Раствор кипятят 5 мин, дают постоять 20 мин при 60—80 °С, фильтруют и промывают 2 %-ным раствором HCl. Остаток с фильтром сушат, озоляют в фарфоровом тигле и сплавляют смесь оксидов с 7—10-кратным количеством бисульфата калия. Плав растворяют в 70—80 мл насыщенного раствора оксалата аммония, который на 100 мл содержит 10 мл H_2SO_4 (1:1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до ~100 мл, добавляют равный объем раствора пирогаллола и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе, которую готовят таким же образом из образца стали, не содержащей тантала.

Ниобий дает такой же желтый комплекс с пирогаллолом в щелочной или нейтральной среде, в сернокислой среде он определению не мешает. Титан вызывает подобное окрашивание в щелочной и кислой среде, поэтому методика непригодна для сталей, содержащих титан. Если остаток оксидов содержит оксид хрома, необходимо после сплавления с бисульфатом калия и растворения плава в растворе оксалата аммония провести в солянокислой среде осаждение Ta(V) и Nb(V) купфероном.

Раствор пирогаллола

Растворяют 10 г пирогаллола в 250 мл насыщенного раствора сульфита натрия. Раствор годен для применения в течение ≤10 дней.

Определение в стали малахитовым зеленым

В сталях, не содержащих бора. Растворяют 0,05—0,5 г пробы при нагревании в 6 мл 18 н. раствора H_2SO_4 с добавкой незначительного количества воды. Раствор окисляют 2 мл 30 %-ной H_2O_2, добавляя ее по каплям. Нагревают, добавляют еще 1 мл H_2O_2 и выпаривают раствор до появления осадка солей. Их растворяют добавкой 4 %-ного раствора оксалата аммония, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют 4 %-ным раствором оксалата аммония до метки.

Отбирают 0,50—2,50 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, изготовленную из полиэтилена. Добавляют 2 мл 1,5 н. раствора HF и доводят концентрацию H_2SO_4 до 0,1 н. добавкой 2 н. раствора H_2SO_4 или 2 н. раствора NaOH. Добавляют 1,5 мл 0,2 %-ного раствора малахитового зеленого и разбавляют до ~10 мл. Добавляют точно 5,0 мл бензола и встряхивают сильно в течение 30 с. После разделения измеряют оптическую плотность бензольной фазы при 635 нм по холостой пробе.

В сталях, содержащих бор. После растворения пробы в H_2SO_4 и окисления раствора H_2O_2 переводят раствор в платиновую чашку, добавляют 5 мл концентрированной HF и выпаривают до появления белых паров SO_3 (для удаления бора в виде BF_3). После охлаждения остаток растворяют в 4 %-ном растворе оксалата аммония, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки и далее ведут определение так, как описано выше.

Смесь оксалата аммония и серной кислоты. Разбавляют 12 мл 18 н. раствора H_2SO_4 4 %-ным раствором оксалата аммония до 100 мл.

Определение в феррониобии малахитовым зеленым

Растворяют 0,1 г пробы в платиновой чашке в нескольких миллилитрах концентрированной HF с добавкой концентрированной HNO_3 по каплям. Добавляют 6 мл 18 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до появления паров SO_3. Остаток растворяют в 4 %-ном растворе оксалата аммония, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50—100 мл и доводят раствором оксалата аммония до метки. Далее ведут определение Ta(V) так же, как в стали.

ТИТАН

Реактивы и условия определения

Аскорбиновая кислота. Величина pH 3,5÷6,0; λ=360 нм. Определяют до 0,003 %. Мешают: F^-, PO_4^{3-}, V(V), SiO_3^{2-} и Mo(VI).

Диантипирилметан. Раствор 1—4 н. HCl; ε=60000; λ=380÷390 нм. Определяют до 0,005 %. Мешают: Fe(III), Mo(VI), V(V), Nb(V), Ta(V) и Sn(II).

Пероксид водорода. Раствор 1,5—3,5 н. H_2SO_4; ε=720; λ=410 нм. Определяют до 2,5 мкг Ti/мл. Мешают: Fe(III), Mo(VI), V(V), Ce(IV), W(VI), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(III), F^-, PO_4^{3-}.

Тирон. Величина pH 4,3÷9,6; ε=12600; λ=410 нм. Определяют

1—10 мкг. Мешают: Al(III), Ca(II), Ce(IV), Cu(II), Cr(VI), Fe(III), Hg(II), Pb(II), Sn(II), V(V), Mo(VI) и W(VI).

Хромотроповая кислота (2,7-дихлорхромотроповая кислота). Величина pH 2÷3,5; $\varepsilon=12800$; $\lambda=470\div490$ нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: F^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, Ag(I), Cr(III), Fe(III), Hg(II), Te(IV), W(VI), V(V), Mo(VI) и окислители.

Определение Ti(IV) в растворах

Определение тироном

К 25,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют 15 мл буферного раствора с pH 4,62 и 5 мл раствора тирона. Разбавляют водой до метки, измеряют оптическую плотность при 410 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Стандартный ацетатный буферный раствор, pH 4,62. Готовят из фиксанала.

Тирон. Растворяют 4 г тирона [брензкатехиндисульфокислоты-(3,5), двунатриевой соли] в 100 мл воды.

Определение хромотроповой кислотой, натриевой солью

В мерную колбу вместимостью 50 мл к 20,0 мл слабокислого раствора добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора pH 3,5 и 1 мл раствора хромотроповой кислоты. После разбавления до метки измеряют оптическую плотность при 470 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Хромотроповая кислота, натриевая соль. Растворяют 0,2 г реактива в 100 мл воды. Раствор ежедневно готовят заново.

Ацетатный буферный раствор, pH 3,5. Растворяют 10 г ацетата натрия и 60 мл ледяной уксусной кислоты в воде, раствор разбавляют до 1 л водой.

Примеры определений титана

Определение в минеральном сырье хромотроповой кислотой

Сплавляют 1—3 г пробы (железной руды, магнезита, силиката, глины и т. п.) в платиновом тигле с восьмикратным количеством бисульфата калия ($KHSO_4$). Плав растворяют в 2 н. растворе H_2SO_4, переводят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 мл и доводят этой же кислотой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую ~0,1 мг Ti (IV), в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавляют по каплям 20 %-ный раствор NaOH до появления осадка гидроксидов. Осадок растворяют добавлением по каплям 10 %-ного раствора H_2SO_4 и добавляют избыток кислоты 1 мл. Нагревают раствор до ~70 °C, добавляют 8—10 мл 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты; после охлаждения добавляют 10 мл 1 %-ного раствора хромотроповой кислоты, 15 мл формиатного буферного раствора с pH 3,5 и разбавляют до метки водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе.

Этой методикой определяют до 10^{-3} % Ti. Поскольку раствор реактива малоустойчив, рекомендуют градуировочный график строить одновременно с проведением серии анализов.

Растворы

Формиатный буферный раствор с pH 3,5. Растворяют 28 г едкого натра в воде, осторожно смешивают с 67 мл 85 %-ной муравьиной кислоты и разбавляют до 1 л водой.

Хромотроповая кислота, натриевая соль. Растворяют 1 г реактива и 0,3 г сульфита натрия в 80 мл воды, затем разбавляют до 100 мл водой, если требуется, фильтруют.

Определение в рудах пероксидом водорода

Сплавляют 0,25—1 г пробы с 5 г буры в течение 40 мин. При этом наблюдают, чтобы плав не поднимался высоко по стенкам тигля. По охлаждении плав растворяют в 200 мл HNO_3 (1 : 9) в стакане вместимостью 400 мл при нагревании почти до кипения. Если раствор оказался мутным, добавляют несколько капель 3 %-ной H_2O_2 и кипятят до удаления ее избытка. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и после охлаждения разбавляют до метки.

Если проба не содержит V, отбирают пипеткой до 25,0 мл раствора в две мерные колбы вместимостью 50 мл и добавляют по 2 мл концентрированной H_3PO_4. В одну колбу добавляют 0,5 мл 30 %-ной H_2O_2 и в обеих колбах растворы доводят до метки. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 420 нм одного раствора по другому.

Если проба содержит V, отбирают пипеткой аликвотную часть в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл 40 %-ного раствора винной кислоты, 8 мл 50 %-ного раствора ацетата аммония и 20 мл раствора пирролидиндитиокарбамината и экстрагируют V(V) 1 мин. Спускают хлороформенную фазу, к водной добавляют еще 10 мл реактива и повторяют экстракцию. После разделения экстракцию повторяют еще два раза. Добавляют к водному раствору 4 мл H_2SO_4 (1:1) и промывают его два раза встряхиванием с 10 мл хлороформа. После отделения хлороформа водную фазу фильтруют через маленький фильтр в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 0,5 мл 30 %-ной H_2O_2 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Раствор пирролидиндитиокарбамината

Растворяют 3 мл свежеперегнанного пирролидина в 70 мл хлороформа, добавляют 2 мл сероуглерода и разбавляют хлороформом до 1 л. Раствор готовят ежедневно свежим.

Определение в рудах, минералах и горных породах диантипирилметаном

Растворяют 0,5 г пробы в платиновом тигле в 10 мл концентрированной HF и 1 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают раствор досуха. Остаток сплавляют с восьмикратным количеством бисульфата калия. После охлаждения плав растворяют в 2 н. HCl, переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть этого раствора, содержащую ~200 мкг TiO_2 в мерную колбу вместимостью 100 мл. Добавляют 2 н. HCl до установления pH 1 (в расчете на конечный объем), 5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Через 30 мин добавляют 25 мл раствора диантипирилметана и разбавляют до метки водой. Через 3 ч измеряют оптическую плотность при 380 нм по холостой пробе, которая приготовлена без добавления раствора диантипирилметана.

В присутствии в пробе Nb и Ta сплавляют 0,5 г пробы с восьмидесятикратным количеством бисульфата калия, растворяют плав в

10 %-ном растворе винной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят 10 %-ным раствором винной кислоты до метки. Отбирают аликвотную часть, содержащую ~200 мкг TiO_2, в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до 10 мл раствором винной кислоты, добавляют 50 мл 2 н. HCl и 5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и ведут далее определение, как описано выше.

Раствор диантипирилметана

Растворяют 5 г диантипирилметана и 5 г аскорбиновой кислоты в 150 мл 2 н. раствора HCl и разбавляют водой до 500 мл.

Определение в сульфидных рудах аскорбиновой кислотой

Сплавляют 0,25 г тонко растертой пробы в платиновом тигле с 2 г смеси карбонатов калия—натрия. После охлаждения плав выщелачивают горячей водой и фильтруют через фильтр белая лента. Остаток на фильтре (содержащий весь Ti) промывают 5 раз горячим 1 %-ным раствором карбоната натрия, сушат и озоляют в платиновом тигле. К остатку добавляют 4 мл H_2SO_4 (1:4) и 5—6 мл концентрированной HF, нагревают до обильного выделения паров SO_3. После охлаждения остаток растворяют в 5 %-ной H_2SO_4, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и этой же кислотой доводят до метки. Отбирают 5,00 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2,5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл раствора аскорбиновой кислоты. Устанавливают pH 5 добавлением по каплям 5 %-ного раствора едкого натра и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 360 нм по холостой пробе.

Раствор аскорбиновой кислоты

Готовят 2,5 %-ный раствор по аскорбиновой кислоте и 1 %-ный по бисульфату калия.

Определение в оловянных сплавах хромотроповой кислотой

Растворяют 0,5—1 г пробы в конической колбе при нагревании в 10—15 мл концентрированной H_2SO_4. После полного растворения пробы и охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл с применением концентрированной H_2SO_4. Добавляют 0,5 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора хромотроповой кислоты и доводят содержание концентрированной H_2SO_4 до метки. Измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе.

Определение в алюминии пероксидом водорода

Растворяют 2 г пробы в высоком стакане вместимостью 400 мл в 40 мл HNO_3 (1:1) и 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 100 мл горячей воды, разбавляют после растворения сульфатов до 150—200 мл, добавляют на каждые 100 мл раствора по 8—10 мл HNO_3 (1:1) и проводят электролиз для удаления Cu(II) при напряжении 2,5 В и силе тока 1,5—2 А при размешивании. Если в растворе не обнаруживается Cu(II), обмывают стенки стакана и продолжают электролиз еще 10 мин. Если за это время на электродах не появилось новое отложение меди, их вынимают, обмывают водой, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 10,0—25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4, 5 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют с помощью H_2SO_4 (1:10) до метки. Оптическую плотность измеряют при 420 нм по холостой пробе.

Мешающее влияние V(V) устраняют добавкой 1 мл 1 %-ного свежеприготовленного раствора дигидроксималеиновой кислоты в этаноле (после добавки раствора H_2O_2), которая разрушает оранжевую окраску комплекса V(V) с H_2O_2.

Определение в алюминии диантипирилметаном

Растворяют 2 г пробы в кварцевом стакане в 40 мл 20 %-ного раствора едкого натра. К раствору добавляют 100—120 мл горячей воды и при размешивании 10 мл 1 %-ного раствора хлорида железа. Смесь нагревают до коагуляции осадка [гидроксидов Fe(III) и Ti(IV)], раствор фильтруют через фильтр белая лента, осадок промывают 5—6 раз горячим 2 %-ным раствором NaOH и 2—3 раза горячей водой. Осадок с фильтра (в воронке) смывают горячей водой в стакан, фильтр промывают 10 мл горячей H_2SO_4 (1:4), затем 2—3 раза горячей водой, собирая раствор и промывные воды в стакан с осадком. Добавляют 10 капель концентрированной HNO_3 и выпаривают до появления белых паров SO_3. Если раствор остался окрашенным (от примесей волокон фильтра), добавляют еще несколько капель концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до паров SO_3. Обмывают стенки стакана и повторяют выпаривание только до появления паров.

После охлаждения добавляют 5 мл 25 %-ного раствора (по массе) H_2SO_4 и нагревают 3—5 мин. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл, смывают стакан 25 %-ной H_2SO_4, добавляют 0,06—0,07 г аскорбиновой кислоты и 2 капли 5 %-ного раствора сульфата меди [катализатор восстановления Fe(III)]. Добавляют 5 мл раствора диантипирилметана и доводят 25 %-ной H_2SO_4 до метки. Измеряют оптическую плотность через 30 мин при 380 нм по холостой пробе.

Раствор диантипирилметана

Готовят 5 %-ный раствор в 1 н. растворе HCl.

Определение в меди хромотроповой кислотой

Растворяют 0,5 г пробы в мерной колбе вместимостью 100 мл в 10 мл смеси кислот и разбавляют водой до метки. Отбирают 5,00 мл раствора в стакан вместимостью 250 мл, добавляют один за другим: 10 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 30 мл воды, 2 мл 6 %-ного раствора хромотроповой кислоты (из бюретки) и 10 мл буферного раствора. Устанавливают pH 2,5, контролируя по универсальной индикаторной бумажке или с помощью pH-метра, добавкой раствора HCl (1:4) или 20 %-ного раствора NaOH. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе.

Окраска реактива зависит от его качества, поэтому необходимо после приготовления нового раствора проверять градуировочный график.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 100 мл HCl (1:1) и 100 мл HNO_3 (1 : 1).

Буферный раствор. Растворяют 10 г трехводного ацетата натрия в 15 мл воды, добавляют 80 мл уксусной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до 100 мл.

Определение в алюминии хромотроповой кислотой

Растворяют пробу в HCl (1:1) с добавкой HNO_3 (1:1) и проводят далее определение так же, как в меди.

Определение в никеле аскорбиновой кислотой

Растворяют 0,5 г пробы при нагревании в 7 мл HNO_3 (1:1), удаляют кипячением оксиды азота, добавляют 30 мл воды и после охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки.

Отбирают по 20,0 мл этого раствора в две мерные колбы вместимостью 100 мл. В одну колбу добавляют один за другим 15 мл буферного раствора pH 5 и 10 мл 1 %-ного раствора бисульфита натрия ($NaHSO_3$), разбавляют водой до метки. Этот раствор служит раствором сравнения. В другую колбу добавляют один за другим 15 мл буферного раствора, 10 мл 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 350 нм по раствору сравнения.

При содержании Ti>0,1 % отбирают меньшую аликвотную часть. Методика позволяет определять до 0,003 % Ti в никеле.

Буферный раствор, pH 5

Растворяют 80 г трехводного ацетата натрия в 400 мл воды, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 500 мл.

Определение в хроме хромотроповой кислотой

Навеска определяется по содержанию Ti и составляет 0,5 г при содержании 0,02—0,04 % Ti; 1 г при 0,01—0,02 % и 2 г при содержании <0,01 % Ti. Пробу растворяют в стакане вместимостью 400 мл в 100 мл H_2SO_4 (1:1) при нагревании, окисляют раствор добавкой 2 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения смывают стенки стакана водой и снова выпаривают раствор до выделения белых паров. После охлаждения добавляют 250 мл воды и 2 мл 0,5 %-ного раствора сульфата железа (III). Осаждают Fe(III) (коллектор) добавлением при размешивании 10 мл холодного 6 %-ного раствора купферона. Дают раствору постоять 1 ч, фильтруют через фильтр белая лента и промывают осадок 6—8 раз холодной промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают осадок при 600—700 °C. Остаток сплавляют с 2 г бисульфата калия, плав растворяют в 30—40 мл воды при нагревании, фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и промывают фильтр водой. Добавляют в колбу 0,5 мл 5 %-ного раствора роданида аммония и после этого 5 мл 30 %-ного раствора сульфита натрия и нагревают до 30—40 °C. К обесцвеченному раствору добавляют 10 мл 5 %-ного раствора щавелевой кислоты и из микробюретки 2 мл раствора хромотроповой кислоты. После разбавления до метки измеряют оптическую плотность через 5 мин при 510 нм.

Роданид аммония добавляют для того, чтобы выявить количественное восстановление Fe(III) и V(V).

Растворы

Хромотроповая кислота. Растворяют 3 г хромотроповой кислоты и 1 г сульфита натрия в 80 мл воды и разбавляют водой до 100 мл, если требуется, фильтруют.

Промывной раствор. К 1 л воды добавляют 25 мл 6 %-ного раствора купферона и 60 мл H_2SO_4 (1:4).

Определение в стали пероксидом водорода

Растворяют 0,25 г пробы в 10 мл смеси кислот [400 мл H_2SO_4 (1:1), 400 мл HCl (1:1) и 200 мл HNO_3 (1:1)], окисляют раствор добавкой 10 мл 3 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают раствор

10 мин на воздушной бане. Добавляют 5 мл H_3PO_4 (1:1), 6 мл H_2SO_4 (1:1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают 40,0 мл основного раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл 15 %-ной H_2O_2 и перемешивают.

Раствор сравнения. Отбирают 40,0 мл основного раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл воды и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора пробы по раствору сравнения при 420 нм. После измерений оба раствора сливают в отдельные стаканы; в оба стакана добавляют по нескольку капель концентрированной HF, перемешивают и через 5 мин снова измеряют оптическую плотность при 420 нм. Разница в измерениях соответствует содержанию Ti(IV), так как V(V) будет замаскирован фторидом. Кюветы применяют из полиэтилена.

Определение в стали хромотроповой кислотой

Растворяют 0,5 г пробы в 20 мл смеси кислот. Для растворения высоколегированных сталей добавляют еще 10 мл концентрированной HCl. Раствор выпаривают до появления паров $HClO_4$. После охлаждения растворяют соли в 40 мл воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Раствор после перемешивания фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают пипеткой 10,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл восстанавливающего раствора, 2 мл раствора хромотроповой кислоты и доводят буферным раствором с pH 2,8÷3,2 до метки.

Раствор сравнения. Отбирают 10,0 мл воды в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл восстанавливающего раствора, 2 мл раствора хромотроповой кислоты и разбавляют до метки буферным раствором. Измеряют оптическую плотность раствора пробы по раствору сравнения при 470 нм.

Интенсивность окраски сильно зависит от pH раствора; она устойчива при pH 2,8÷3,2. Присутствие Nb(V) дает такое же окрашивание, он должен быть отделен или его влияние устраняют, применяя поправочную кривую.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 200 мл 70 %-ной $HClO_4$, 100 мл концентрированной HNO_3 и 100 мл воды.

Восстанавливающий раствор. Растворяют 20 г аскорбиновой кислоты и 20 г сульфита натрия в 1 л воды; если требуется, фильтруют.

Определение в феррониобии пероксидом водорода

Смачивают водою 0,25 г пробы в платиновом тигле, добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4, 10 мл 40 %-ного раствора H_3PO_4 и нагревают до растворения. Окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3 и выпаривают сначала до паров SO_3, затем досуха. После охлаждения сплавляют с 5 г бисульфата калия. Плав растворяют при нагревании в 10 %-ной H_2SO_4 и добавляют 1—2 мл 30 %-ной H_2O_2. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют 10 %-ной H_2SO_4 до метки. Отбирают 50,0 мл в мерную колбу

вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной H_3PO_4 и 1 мл 30 %-ной H_2O_2, доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность при 420 нм по воде.

Определение в ферросилиции, ферромарганецсилиции, феррокальцийсилиции пероксидом водорода

Растворяют 2 г пробы в платиновой чашке в 5 мл концентрированной HF и 40 мл HNO_3 (1:1). По окончании реакции добавляют 30 мл H_2SO_4 (1:3) и выпаривают до выделения паров SO_3. По охлаждении добавляют 20 мл воды и повторяют выпаривание. Остаток растворяют в 50 мл воды, нагревают до кипения и после коагуляции осадка фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл; фильтр и осадок промывают горячей водой с добавкой нескольких капель концентрированной H_2SO_4. Добавляют к фильтрату 20 мл концентрированной H_3PO_4, 5 мл 15 %-ной H_2O_2 и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 420 нм по воде.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в ильменитовых концентратах пероксидом водорода

Сплавляют 0,3 г концентрата в платиновом тигле с 5 г пиросернокислого калия с несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 при 800—900 °С до получения прозрачного плава. По охлаждении плав растворяют в 50 мл 20 %-ной H_2SO_4, содержащей 1 мл 6 %-ного раствора H_2O_2, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют 20 %-ной H_2SO_4 до метки. Отбирают аликвот, содержащий 12—20 мг Ti, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл концентрированной H_3PO_4 [для маскировки Fe(III)], 50 мл 20 %-ной H_2SO_4, 5 мл 6 %-ного раствора H_2O_2 и разбавляют до метки 20 %-ной H_2SO_4. Измеряют оптическую плотность при 390 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 12 мг Ti в 100 мл.

Определяют до 62 % TiO_2 с относительной ошибкой ±0,5 %. Калибровочный график строят по растворут 1,2 мг/мл Ti, отбирая его от 10 до 15 мл и обрабатывая их по прописи анализа.

Определение в ниобиевых сплавах диантипирилметаном

Сплавляют 0,1 г пробы с 3—5 г пиросернокислого калия в платиновом тигле, если необходимо, с добавкой нескольких капель концентрированной H_2SO_4. По охлаждении плав растворяют в 20 мл 15 %-ного раствора винной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 2,0—2,5 мг Ti, в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл 15 %-ного раствора винной кислоты и нагревают колбу 5 мин на водяной бане. Не охлаждая, добавляют 15 мл 2 %-ного раствора диантипирилметана, 10 мл HCl (1:1), охлаждают и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 480 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 2,0 мг Ti (IV) в 50 мл раствора.

Определяют до 50 % Ti с относительной ошибкой ±0,5 %. Градуировочный график строят по раствору 0,2 мг/мл Ti, для области от 2,0 до 2,5 мг Ti с интервалом в 0,1 мг Ti.

Раствор диантипирилметана, 2 %-ный

Растворяют 20 г реактива в 400 мл воды, в которую добавлено 60 мл H_2SO_4 (1 : 1). Добавляют в раствор 2 г аскорбиновой кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Определение в сплавах титана с ураном пероксидом водорода

Растворяют 2 г сплава, смоченные водой, в 15 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, добавляя по каплям концентрированную HF. После охлаждения добавляют 17,5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до обильного выделения паров SO_3. Остаток после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют 2,5 н. раствором H_2SO_4 до метки. Отбирают аликвотную часть, содержащую 15—24 мг Ti, в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 4 мл 30 %-ной H_2O_2 и разбавляют 2,5 н. раствором H_2SO_4 до метки. Измеряют оптическую плотность при 410 нм в кювете 0,5 см по раствору, содержащему 14,41 мг Ti(IV) в 100 мл.

Определяют 5—75 % Ti с относительной ошибкой ±0,5 %. Градуировочный график строят по раствору, содержащему 1,205 мг/мл Ti. Отбирают от 12 до 20 мл этого раствора в мерные колбы вместимостью 100 мл и обрабатывают их как аликвотную часть пробы. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 14,41 мг Ti(IV) в 100 мл (12 мл стандартного раствора).

ТОРИЙ

Реактивы и условия определения

Арсеназо I. Величина pH 2,5; λ=565÷570 нм. Определяют 5—50 мкг. Экстрагируют бутанолом. Мешают: Ce(IV), U(VI), Ti(IV), Zr(IV), Al(III), PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, оксалат, цитрат.

Торон. Величина pH 0,5÷1,5; ε=17000; λ=540÷545 нм. Определяют 10—60 мкг. Экстракция раствором три-*n*-бутилфосфата в изооктане. Мешают: U(VI), Zr(IV), F^-, PO_4^{3-}, оксалат. Не мешают: до 5 мкг Al(III), Mn(II), Zn(II), Fe(II), Ce(III), Mg(II), Sn(IV), U(IV). Fe(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Примеры определений тория

Определение в силикатах тороном

Растворяют 2—3 г тонко растертой пробы в платиновой чашке в 6 мл 60 %-ной $HClO_4$ и 30 мл концентрированной HF, затем выпаривают раствор почти досуха. Добавляют еще 5 мл $HClO_4$ и снова выпаривают до паров, чтобы полностью удалить фторид-ионы. Остаток растворяют в 45 мл 10 н. HNO_3, фильтруют раствор и промывают нерастворимый остаток на фильтре 5 мл 10 н. HNO_3, фильтрат сохраняют. Нерастворимый остаток вместе с фильтром в платиновой чашке сушат, озоляют, прокаливают и сплавляют с 0,5 г карбоната натрия. К плаву добавляют 5 мл воды, 8 мл 5 н. раствора H_2SO_4 и 2 мл концентрированной HF, выпаривают раствор досуха. Остаток прокаливают, после охлаждения растворяют в 3 мл 10 н. HNO_3 и объединяют с основным фильтратом.

К фильтрату добавляют 0,25 г бромата натрия и встряхивают с 25 мл 40 %-ного раствора три-*n*-бутилфосфата в изооктане. После разделения экстракцию повторяют. Объединенные экстракты дважды промывают 2 мл 10 н. HNO_3. Затем реэкстрагируют Th(IV), Zr(IV) и Ce(IV) из органической фазы 25 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Отделяют водную фазу и добавляют к ней 0,1 г бромата натрия для разрушения избытка оксалата. Через 16 ч удаляют избыток бромата и

свободного брома добавлением 2 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и растворяют следы двуокиси марганца при 60—70 °С добавкой 1 мл сернистой кислоты.

Этот раствор пропускают через ионообменную колонку с цеокарб 225 (или вофатит KPS 200) в H^+-форме обычным образом. Элюируют из колонки сначала 100 мл 1,5 М раствора HNO_3 [Ti(IV), Mn(II) и др.] и хорошо промывают водой. Далее элюируют Zn(IV) из колонки 30 мл 0,025 М раствора щавелевой кислоты и промывают колонку водой, затем извлекают Th(IV) 150 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты. Элюат собирают в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 10 мл 3 %-ной H_2O_2 и 2 мл 60 %-ной $HClO_4$, затем нагревают на водяной бане 30 мин. Выпаривают раствор до появления паров $HClO_4$, колбу легко закрывают пробкой и оставляют на песчаной бане на 2 ч, чтобы разрушить щавелевую кислоту. После охлаждения переводят раствор в коническую колбу вместимостью 25 мл, выпаривают досуха, растворяют остаток в 2 мл 60 %-ной $HClO_4$ и 2 мл воды при нагревании. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 10 мл, добавляют 2 мл 0,1 %-ного водного раствора торона и разбавляют водой до метки. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 547 нм по раствору, который приготовлен из 2 мл 60 %-ной $HClO_4$, 2 мл раствора торона и разбавленного водой до 10 мл в мерной колбе.

После элюации Th(IV) в ионообменной колонке остается Ce(IV), который может быть элюирован 5 %-ным раствором лимонной кислоты и определен фотометрически.

Реактив для экстракции

Разбавляют 400 мл свежеперегнанного три-*н*-бутилфосфата до 1 л изооктаном (2,2,4-триметилпентаном).

Определение в монацитовом песке тороном

Сплавляют 0,1 г тонко растертой пробы с 1 г пероксида натрия в платиновом тигле при 440±20 °С в течение 30 мин. Не следует превышать температуру во избежание порчи платины. Плав выщелачивают в 25—50 мл воды и нагревают на водяной бане до коагуляции осадка. Раствор фильтруют, осадок промывают 1 %-ным раствором NaOH. Фильтрат должен быть прозрачным; если он мутный, его снова нагревают и фильтруют.

Осадок растворяют на фильтре, добавляя по каплям 20 мл горячей HCl (1 : 1) с добавкой 1—2 капель 30 %-ной H_2O_2. После промывания фильтра водой объем фильтрата должен составлять ~40 мл. Нагревают раствор в открытом стакане 30 мин на водяной бане для удаления избытка H_2O_2. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. После перемешивания отбирают 10,0 мл раствора в сухую мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют HCl (1 : 9) до метки. Отбирают от раствора 5,0 мл в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 5 мл воды, 1 мл 30 %-ного раствора винной кислоты и 5 мл 0,08 %-ного раствора торона. Разбавляют водой до метки и перемешивают. Проводят измерения оптической плотности в пределах 1 ч после добавки раствора торона при 545 нм в кювете 5 см по холостой пробе, которая приготовлена из растворов реактивов [HCl (1 : 1), гидроксиламина, винной кислоты и торона].

Аликвотирование проводят с расчетом, чтобы содержание Th(IV) в измеряемом растворе было ≤60 мкг.

Определение в цирконе тороном

Сплавляют 50 мг тонко растертой пробы в небольшом закрытом тигле с 4—5 г пероксида натрия. Ставят тигель в стакан, открывают, разрушить пероксид. После охлаждения нейтрализуют HCl (1 : 1) и добавляют ее избыток 2 мл. Тигель вынимают из стакана и обмывают. Если проба не полностью растворена, раствор фильтруют через небольшой фильтр белая лента и хорошо промывают водой. Остаток с фильтром сушат, озоляют и снова сплавляют в том же тигле с Na_2O_2, выщелачивают, как и в первый раз, и присоединяют к фильтрату. Нейтрализуют 50 %-ным раствором NaOH и добавляют на каждые 50 мл раствора 5 мл избытка раствора щелочи. Нагревают 15—20 мин на водяной бание, фильтруют через маленький фильтр и промывают 2 %-ным раствором NaOH. Удаляют избыток жидкости из осадка и трубки воронки нажатием ладонью на воронку сверху. Остаток на фильтре растворяют в 20 мл HCl (1 : 1), раствор нагревают несколько минут на водяной бане.

После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят HCl (1 : 1) до метки. Отбирают 10,0 мл раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 70 %-ной $HClO_4$ и выпаривают раствор на водяной бане. Затем выпаривают на песчаной бане хлорную кислоту; нагревание усиливают, чтобы перевести цирконий в нерастворимую форму для отделения от тория. После охлаждения остаток смачивают 1 мл HCl (1 : 1), через 1—2 мин добавляют 4 мл воды, затем открытый стакан нагревают 5 мин на водяной бане. Добавляют 1 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 0,2 мл раствора хлорида меди (II) (0,538 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл воды) (катализатор) и нагревают на водяной бане 5 мин. После охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл; если раствор содержит нерастворимые частицы, их отфильтровывают. Обмывают стенки горла колбы водой, добавляют 4 мл 10 %-ного раствора винной кислоты, перемешивают, добавляют 3 мл 0,1 %-ного водного раствора торона и разбавляют водой почти до метки. Через 1—2 мин доводят до метки, перемешивают и через 5—10 мин после добавки винной кислоты измеряют оптическую плотность при 545 нм по холостой пробе, которая содержит 1 мл HCl (1 : 1) 1 мл раствора гидроксиламина, 4 мл винной кислоты и 3 мл торона в 25 мл.

Определение в рудах арсеназо I

Сплавляют 5—50 мг пробы в фарфоровом тигле с 1,5—2 г пероксида натрия в муфельной печи при 550 °С. Плав выщелачивают в 30 мл воды, нагревают 10—15 мин, фильтруют и промывают 2—3 раза холодной водой. Остаток на фильтре растворяют в 5—10 мл 5 %-ной HCl, фильтр промывают водой и концентрированным аммиаком устанавливают pH 2,5÷3,0 в фильтрате по бумажке конго-рот. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл 0,09 н. раствором HCl до метки.

Отбирают аликвотную часть в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляют 1—2 мг аскорбиновой кислоты, 2 мл 1 М раствора ацетата аммония и разбавляют до 10 мл 0,09 н. HCl. После перемешивания добавляют 5 мл 2 %-ного раствора аммонийной соли фенилцинхонина в бутаноле и еще 5 мл бутанола, экстрагируют 20—40 с. После разделения водную фазу спускают, бутанольный экстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, делительную воронку обмывают 5—10 мл ацетона и этот раствор также спускают в мерную колбу. Добавляют 3 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I, 1—5 мг аскорбиновой

кислоты и 0,5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты. Доводят раствор до метки 0,09 н. HCl, через 1—2 ч измеряют оптическую плотность при 570 нм по холостой пробе.

Определение в цирконии арсеназо I

К 1 г пробы в платиновой чашке добавляют 5 мл воды и концентрированную HF до полного растворения пробы. Выпаривают раствор досуха, к остатку добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и снова выпаривают досуха. Остаток переводят в малый фарфоровый тигель, который содержит 0,5 г пероксида натрия, добавляют еще 2 г Na_2O_2 и плавят смесь, пока плав будет гомогенным. После охлаждения тигель ставят в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 50—60 мл воды и нагревают 10—15 мин. Тигель вынимают, обмывают и убирают, раствор фильтруют через фильтр белая лента и промывают гидроксиды на фильтре 5—6 раз горячей водой. Остаток на фильтре растворяют в 5—10 мл 5 %-ной HCl, нагретой до 90 °C, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 мл. Фильтр промывают горячей 0,09 н. HCl и доводят объем в колбе до объема ~40 мл. Добавляют концентрированный аммиак по каплям до появления осадка гидроксидов, который растворяют добавкой 2—3 капель HCl (1 : 1). После охлаждения добавляют 1—2 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и 0,09 н. HCl доводят до метки. Отбирают 5,0—20,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 0,5 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 3 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I и доводят до метки 0,09 н. раствором HCl. Измеряют оптическую плотность при 570 нм по раствору, в котором содержится 3 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I и который 0,09 н. раствором HCl доведен до 25 мл в мерной колбе.

УРАН

Реактивы и условия определения

Арсеназо III. Раствор 4 н. HCl; ε=53000; λ=660÷670 нм. Определяют 5—50 мкг. Экстрагируют бутанолом или амиловым спиртом. Мешают: РЗЭ, Ti(IV) и Zr(IV).

Глиоксаль-бис(2-гидроксианил). Величина pH 4,62; ε=24000; λ=565 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешает Ca(II). Не мешают: до 100 мкг Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Mg(II).

Пероксид водорода. Раствор 3 н. NaOH; λ=360 нм. Определяют 1 -40 мкг. Мешают: Cr(VI), Mn(II), Mo(VI).

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 9,5÷10,0; ε=18000; λ=560 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстрагируют хлороформом. Мешают: Fe(III), Sn(II), Ti(IV) и PO_4^{3-}. Не мешают: Cl^-, SO_4^{2-}, а также до 1 мкг Bi(III), Hg(II), In(III), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Th(IV), V(V), W(VI) и Zn(II).

Роданид. Величина pH 0,2÷3,9; λ=420 нм. Определяют 10 - 100 мкг. Экстрагируют раствором трибутилфосфата в CCl_4. Мешают: NO_3^-, F^-, PO_4^{3-}, ацетаты, цитраты, тартраты, $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_4^-.

Определение U(VI) в растворах

Определение с применением ПАН

В делительную воронку к смеси 2 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 5 мл буферного раствора с pH 9,5÷10,0 и 2,5 мл 1 %-ного раствора цианида

калия приливают 25,0 мл исследуемого раствора (слабокислого или нейтрального). Раствор должен иметь pH в пределах 9,5—10,0. Добавляют 10 мл раствора хлорида натрия (20 г в 100 мл воды) и 2 мл раствора ПАН, сильно встряхивают и дают 5 мин постоять. Добавляют 10,00 мл хлороформа и встряхивают 2 мин. После отделения измеряют оптическую плотность органической фазы при 560 нм в кювете 2 см по хлороформу.

Растворы

Раствор ПАН. Растворяют 0,1 г 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в 100 мл метанола.

Буферный раствор, pH 9,5÷10,0. Растворяют 60 г хлорида аммония в 200 мл воды, добавляют 570 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Определение с применением глиоксаль-бис(2-гидроксианила)

Отбирают 5,0 мл анализируемого раствора, добавляют 1 мл буферного раствора с pH 4,62, 3 мл раствора реактива и выдерживают 10 мин при 90—95 °C. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 20 мл, смывают метанолом и им же доводят до метки. Измеряют оптическую плотность при 565 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Ацетатный буферный раствор, pH 4,62. Готовят из фиксанала.

Глиоксаль-бис(гидроксианил). Растворяют 100 мг реактива в 100 мл метанола. Раствор пригоден для работы в течение не более двух дней.

Примеры определений урана

Определение в рудах пероксидом водорода после отделения на ионообменной колонке

Навеску, содержащую 4—35 мг U, нагревают 10 мин с 15 -30 мл концентрированной HCl, добавляют 5—10 мл концентрированной HNO_3 и снова нагревают, пока все растворится. По охлаждении добавляют 5—10 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3. После охлаждения остаток растворяют в 50 мл воды и кипятят 5—10 мин. Фильтруют и промывают фильтр горячей водой; пробы с большим содержанием фосфата промывают 0,1 н. раствором H_2SO_4.

Раствор нейтрализуют 6 М раствором едкого натра до pH 1,0—1,5, добавляют 10—30 мл 5 %-ного раствора сернистой кислоты до полного восстановления железа. Через 10 мин пропускают раствор через ионообменную колонку со скоростью 2 мл/мин. После промывания колонки U(VI) элюируют 50 мл горячей 1 М $HClO_4$, пропуская ее со скоростью 2 мл/мин. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Температура в колонке должна быть 60—70 °C. Последнюю порцию элюата задерживают в колонке 10 мин, затем выпускают ее и отсасывают из колонки водоструйным насосом. К элюату добавляют 25 мл 6 н. раствора едкого натра, разбавляют, охлаждают, добавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и доводят до метки. Измеряют оптическую плотность при 380 или 420 нм по холостой пробе, которая содержит 50 мл 1 М $HClO_4$, 25 мл 6 М NaOH и 1 мл 30 %-ной H_2O_2 в 100 мл.

Если проба содержит фосфат, раствор необходимо перед измерением оптической плотности фильтровать через сухой плотный фильтр.

Ионообменная колонка. Сильноосновную ионообменную

смолу довэкс 2 или вофатит SBW переводят в сульфат-форму обработкой 10 %-ным раствором H_2SO_4 и промывают водой. Используют 50 г смолы в подходящей колонке.

Определение в минералах роданидом с отделением на силикагели

Растворяют 1—5 г (в зависимости от содержания U) тонко растертой пробы в 15 мл концентрированной HNO_3 и 9 мл концентрированной HCl. По окончании реакции выпаривают несколько раз с концентрированной HCl досуха. Остаток смачивают 2 мл концентрированной HCl. и растворяют в горячей воде. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают водой. К фильтрату добавляют 3 г винной кислоты, 20 мл 0,2 М раствора ЭДТА и кипятят. После охлаждения добавляют 25 мл аммонийного буферного раствора (в 875 мл 10 %-ного аммиака растворено 132,15 г сульфата аммония и разбавлено до 1 л водой).

Раствор пропускают через колонку с силикагелем (размер зерна 0,2—0,4 мм, колонка высотой 5—6 см, диаметром 1 см) со скоростью 5 мл/мин. Колонку промывают 100 мл воды, затем элюируют U(VI) 1—5 мл концентрированной HCl, при этом сначала дают кислоте постоять в колонке в течение короткого времени, кислоту спускают со скоростью 1 мл/мин и промывают колонку двумя процияМи воды по 10 мл. Элюат выпаривают до малого объема и нейтрализуют 2 н. раствором NaOH по фенолфталеину; устанавливают pH 1÷1,5 добавкой по каплям HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2,5 мл 10 %-ного раствора хлорида олова (II) и 7 мл 50 %-ного раствора роданида аммония, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Если образец плохо растворяется в кислотах, можно провести сплавление с карбонатом натрия.

Определение в цирконе с арсеназо III

Смешивают 0,1 г тонко растертой пробы с 1 г плавня (смесь карбоната натрия с бурой в соотношении 1 : 1) в платиновом тигле. В закрытом тигле нагревают при 150—200 °С до удаления влаги. Затем нагревают до 950 °С и плавят 20—30 мин. После охлаждения плав растворяют в небольшом стакане в 15 мл HNO_3 (3 : 7) на водяной бане. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, тигель обмывают и убирают, раствор разбавляют водой до метки. Конечная концентрация HNO_3 должна составлять ~7 %.

Отбирают 5,0 мл раствора в коническую колбу вместимостью 50 мл, в которой находится 9,5 г девятиводного нитрата алюминия. Нагревают смесь на водяной бане пока все растворится, добавляют 50 мг гидрофосфата натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$) и снова нагревают, пока раствор станет прозрачным. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл этилацетата и встряхивают 5 мин [экстракция U(VI), частично с Zr(IV)]. После разделения водную фазу выбрасывают, органическую фильтруют через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью 10 мл, если требуется доводят до метки этилацетатом. В зависимости от содержания U(VI) весь раствор или аликвотную часть его переводят в небольшую платиновую чашку и выпаривают на водяной бане при 50—60 °С, затем осторожно выпаривают досуха на газовой горелке (или на плитке), не повышая температуру >100 °С. Остаток растворяют в малом объеме 4 н. HCl, переводят раствор в небольшую коническую колбу, добавляют несколько миллиграмм аскорбиновой кислоты и 5—6 гранул цинка, которые предварительно были обработаны 4 н. HCl и промыты, дают раствору 7—10 мин постоять [для восстановления U(VI) до U(IV)]. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, применяя 4 н. раствор HCl. Добавляют 2 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты [для маскировки остатков Zr(IV)], 2 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо III, разбавляют 4 н. HCl до метки и измеряют оптическую плотность при 670 нм в кювете 2 см по холостой пробе.

Цирконий мешает при содержании >1 мг. Гидрофосфат натрия связывает Zr(IV), однако его добавляют только в раствор, насыщенный нитратом алюминия. Максимум абсорбции арсеназо III соответствует 520 нм. Чувствительность методики проявляется при 2 мкг U(VI) в 50 мл раствора.

Методы дифференциальной спектрофотометрии

Определение в оксиде урана в хлорнокислой среде

Образец предварительно прокаливают в течение 2 ч при 950 °С. Растворяют 2 г пробы в 15 мл 70 %-ной $HClO_4$ в закрытой часовым стеклом конической колбе вместимостью 250 мл при нагревании на водяной бане в течение 5 мин. По охлаждении раствор переводят в чашку и выпаривают до появления густых белых паров. Остаток растворяют в 20 мл воды при нагревании, кипятят 2 мин и фильтруют. Фильтр и осадок промывают 0,2 %-ным раствором $HClO_4$. Фильтрат выпаривают до объема ~35 мл, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 420 нм в кювете 2 см по раствору, содержащему 1,82 г U_3O_8 в 50 мл.

Градуировочный график строят по навескам оксида (V, VI) урана U_3O_8 от 1,82 до 1,87 г с интервалом в 0,01 г, обрабатывая их, как указано в ходе анализа.

Определение в оксиде урана в сернокислой среде

Растворяют 2,5 г пробы в минимальном количестве концентрированной HNO_3. Добавляют 20 мл 20 н. H_2SO_4, нагревают до появления густых белых паров, которым дают выделяться в течение 5 мин. По охлаждении остаток растворяют в 20 мл воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 430 нм в кювете 1 см по раствору, содержащему 2,0 г оксида (V, VI) урана в 50 мл раствора.

Градуировочный график строят по навескам оксида (V, VI) урана ($U_2O_5 \cdot UO_3$), отбирая его от 1,64 до 3,05 г и обрабатывая по прописи анализа. Раствором сравнения служит раствор, содержащий 2,0 г оксида (V, VI) урана (U_3O_8) в 50 мл раствора.

Определение в сплавах урана с молибденом и ниобием в сернокислой среде

Растворяют 2 г сплава в 10 мл концентрированной HNO_3 в платиновом тигле, добавляя по каплям концентрированную HF. В конце определения подогревают, добавляя, если нужно, еще HF. По охлаждении обмывают стенки тигля, добавляют 20 мл 20 н. H_2SO_4 и выпаривают до появления густых белых паров SO_3. По охлаждении обмывают стенки тигля 5 %-ным раствором H_2O_2 и снова выпаривают до паров SO_3. К охлажденному остатку добавляют 20 мл 0,5 М раствора щавелевой кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 430 нм по раствору, содержащему 2,00 г оксида (V, VI) урана в 50 мл.

Градуировочный график строят по навескам оксида (V, VI) урана от 1,64 до 3,05 г, обрабатывая их по прописи анализа. Раствор сравнения содержит 2 г U_3O_8 в 50 мл.

ХРОМ

Реактивы и условия определения

Дифенилкарбазид. Раствор 0,2 н. H_2SO_4; $\varepsilon=34000$; $\lambda=540\div546$ нм. Определяют 1—10 мкг (до 0,005 мкг/мл). Мешают: NO_3^-, Ag(I), Al(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), V(V), Mo(VI), Cl^-; Fe(III) маскируют ЭДТА или H_3PO_4.

Определение в виде хромата или бихромата (в виде CrO_4^{2-}).

Величина pH $9\div10$; $\varepsilon=1400$; $\lambda=370$ нм. В виде $Cr_2O_7^{2-}$ 0,9 н. H_2SO_4; $\varepsilon=750$; $\lambda=450\div470$ нм. Определяют 2—20 мкг. Мешают: Fe(III), Ce(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II), U(VI).

ЭДТА. Величина pH $1,4\div4,0$; $\varepsilon=140$; $\lambda=396$ и 550 нм. Определяют 10—100 мкг). Отношение ЭДТА к Cr=6:1. Мешающие элементы маскируются ЭДТА. Fe(III) восстанавливают до Fe(II).

Определение Cr(VI) в растворе

Определение дифенилкарбазидом

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 25,0 мл нейтрального анализируемого раствора, содержащего Cr(VI), добавляют 2 мл раствора H_2SO_4 и 1 мл раствора дифенилкарбазида. Раствор разбавляют водой до метки (~0,2 н. H_2SO_4). Измеряют оптическую плотность при 540 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Дифенилкарбазид. Растворяют 0,25 г реактива в 100 мл ацетона.

Раствор H_2SO_4. В 375 мл воды растворяют 57 мл концентрированной H_2SO_4. Добавляют 1 каплю 0,1 н. раствора $KMnO_4$ и охлаждают до комнатной температуры.

Примеры определений хрома

Определение в рудах дифенилкарбазидом

Сплавляют 0,3—3 г тонко растертой пробы в никелевом тигле с десятикратным количеством пероксида натрия и после охлаждения растворяют плав в 200 мл воды. Тигель обмывают и убирают, к раствору добавляют несколько капель этанола и кипятят. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Фильтруют часть раствора через сухой фильтр. Отбирают аликвотную часть в стакан и кипятят до полного разрушения пероксида. По охлаждении нейтрализуют добавлением H_2SO_4 (1 : 1). Добавляют избыток H_2SO_4, чтобы ее концентрация составляла ~0,5 н. Нагревают до кипения, добавляют на каждые 25 мл раствора 0,5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра и 0,5 г персульфата аммония. Кипятят 15—20 мин, после охлаждения под краном переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Если требуется, фильтруют, фильтр промывают небольшим количеством воды. Добавляют к раствору 2 мл свежеприготовленного 0,25 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и разбавляют до метки. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм по холостой пробе.

В присутствии больших количеств V(V) отбирают аликвотную часть щелочного фильтрата в делительную воронку и нейтрализуют 2 н. H_2SO_4 по метиловому оранжевому (точно). Добавляют 0,1 мл 2,5 %-ного раствора 8-оксихинолина в уксусной кислоте (1 : 8), 3 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Хлороформенную фазу отделяют. Экстракцию при тех же условиях повторяют, пока хлороформенная фаза не станет бесцветной. Водную фазу фильтруют, фильтр промывают малым количеством воды, добавляют H_2SO_4 (1 : 1), чтобы конечная концентрация ее составляла 0,5 н., и далее ведут определение так, как описано выше.

Определение в хромовых рудах и хромомагнезите с применением ЭДТА

Сплавляют 0,05 г тонко растертой пробы в течение 8 мин в кварцевом или платиновом тигле с 1,5—2 г бисульфата калия при 700—800 °С. По охлаждении тигель помещают в стакан, добавляют немного воды, 10 мл концентрированной HCl и нагревают до полного растворения плава. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают 20,0 мл этого раствора, добавляют 2 мл 20 %-ного раствора калия — натрия тартрата, 3 мл 5 %-ного раствора ЭДТА, 4 капли раствора фенолфталеина и аммиак (1 : 1) по каплям до слаборозового окрашивания. Добавляют 5 мл 2 н. уксусной кислоты для установления pH 4, кипятят 5 мин; после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки, измеряют оптическую плотность при 550 нм по холостой пробе. Методика пригодна для определения больших количеств хрома.

Определение в ванадиевых рудах дифенилкарбазидом

Сплавляют 0,1 г тонко растертой пробы с 0,5 г карбоната натрия и 0,1 г пероксида натрия в никелевом или железном тигле. Плав выщелачивают нагреванием с водой, раствор фильтруют. Фильтрат нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до объема ~20—25 мл. Устанавливают pH 1,7 с помощью pH-метра. Переводят раствор с 25 мл воды в делительную воронку, добавляют 75 мл этилацетата, охлаждают до 0 °С в течение 30 мин и добавляют 1 мл 3 %-ной H_2O_2. Экстрагируют хромат интенсивным встряхиванием в течение 30 с. После разделения промывают водную фазу еще два раза порциями по 15 мл этилацетата. К органической фазе, окрашенной пероксидом хрома в сине-голубой цвет, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора едкого натра и встряхивают, пока раствор станет желтым. Хромат экстрагируют из этилацетата водой, кипятят 10 мин, чтобы разрушить пероксид. Если требуется, выпаривают раствор до малого объема, переводят его по охлаждении в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл 0,25 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида, доводят водой до метки и через 5 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм по холостой пробе.

Определение в алюминии и алюминиевых сплавах в виде хромата

Растворяют 1 г пробы в 10 мл 20 %-ного раствора едкого натра. Разбавляют холодной водой и добавляют 30 мл H_2SO_4 (1 : 1). Если проба содержит Cu, погружают в раствор ~10 см² чистой алюминиевой пластинки и кипятят раствор 3 мин. Выделившуюся медь (а также SiO_2) отфильтровывают, фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 мл. Добавляют 10 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра, 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят раствор до разрушения избытка персульфата. Добавляют 5 мл HCl (1 : 1) и еще немного кипятят (для восстановления $HMnO_4$ до Mn^{2+}). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки и фильтруют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой. Измеряют оптическую плотность при 436 нм по холостой пробе.

Окисление можно проводить также периодатом калия (KIO_4). Определение длится ~40 мин.

Определение в алюминии дифенилкарбазидом

Растворяют 0,5 г пробы в конической колбе вместимостью 300 мл в смеси 20 мл воды, 7 мл 70 %-ной $HClO_4$ и 10 мл концентрированной H_2SO_4. После окончания реакции стенки колбы обмывают малым объемом воды, добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и 2—4 мл концентрированной HF, нагревают раствор до появления белых паров. После охлаждения добавляют 30 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Добавляют 5 мл 0,2 %-ного раствора хлорида натрия и кипятят 5 мин, чтобы растворить выделившийся гидрат оксида Mn(IV). По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть в другую мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до 90 мл, добавляют 1 мл 1 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность измеряют при 540 нм по холостой пробе.

Определение в никеле дифенилкарбазидом

Растворяют 0,5 г пробы в конической колбе вместимостью 200 мл в 10 мл HNO_3 (1 : 1) с добавлением нескольких капель концентрированной HF (если проба не содержит W). Кипятят до полного растворения пробы и удаления оксидов азота. По охлаждении добавляют 45 мл воды и отфильтровывают незначительный осадок вольфрамовой кислоты, фильтр промывают водой. Фильтрат переводят в делительную воронку вместимостью 150 мл, добавляют 35 мл 0,1 %-ного раствора дитизона в хлороформе и встряхивают 30 с [для отделения Cu(II)]. После разделения спускают хлороформенную фазу, обмывают стенки воронки 10 мл хлороформа и после встряхивания отделяют органическую фазу. Добавляют еще 10 мл раствора дитизона, встряхивают 10 с и отделяют хлороформенную фазу. Красная окраска хлороформенного слоя указывает на наличие Cu(II). Экстракцию продолжают до тех пор, пока хлороформенный слой останется зеленым. Водный слой из воронки переводят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл 70 %-ной $HClO_4$. Нагревают до паров SO_3 (для отгона воды и HNO_3). После охлаждения разбавляют остаток 50 мл воды, добавляют каплю 1 %-ного раствора $KMnO_4$ [для окисления Cr(III) до CrO_4^{2-}] и каплю 1 %-ного раствора сульфата марганца (II). Кипятят 3 мин, охлаждают до 70 °С и добавляют 25 мл концентрированного аммиака. Перемешивают, охлаждают до 20 °С и отфильтровывают осадок никель (II) — аммоний перхлората через фильтр белая лента. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки.

Отбирают 20,0—25,0 мл в коническую колбу вместимостью 200 мл, разбавляют до объема ~50 мл водой. Нейтрализуют по конго-рот добавлением H_2SO_4 (1 : 1). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 9), 1 мл 1 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряют при 540 нм по холостой пробе.

Для окисления хрома необходимо применять минимальное количество перманганата. Избыток $KMnO_4$ окисляет кобальт, который затем не выпадает в осадок совместно с никелем. Он переходит в раствор и увеличивает оптическую плотность хрома. Медь при содержании 0,03 мг понижает содержание хрома на 5 %, а 15 мг на 15 %.

Определение в меди в виде хромата

Растворяют 0,5 г пробы в кварцевой конической колбе в 10 мл HNO_3 (1 : 1). Добавляют 15 мл смеси кислот [660 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 200 мл концентрированной H_3PO_4] и нагревают до появления белых паров. Добавляют 20 мл 70 %-ной $HClO_4$ и нагревают точно 75 с на голом пламени горелки [для окисления Cr(III) до CrO_4^{2-}]. Охлаждают проточной водой, разбавляют, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 470 нм по холостой пробе.

Определение в титане в виде хромата

Растворяют 1 г пробы при нагревании в 200 мл 20 %-ной H_2SO_4. По окончании реакции осторожно окисляют раствор добавкой 5 мл 30 %-ной H_2O_2. Смывают стенки стакана, выпаривают раствор до появления паров SO_3. По охлаждении разбавляют 150 мл воды, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра и 15 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 10 мин [для окисления Cr(III) и Mn(II)]. Если окраска перманганата не появилась, добавляют еще 5—10 мл раствора персульфата и кипятят 10 мин. Снимают стакан с плиты, добавляют 5 мл HCl (1 : 3) и кипятят снова. Если окраска перманганата не исчезла, добавляют еще 3 мл HCl (1 : 3); после исчезновения окраски перманганата кипятят еще 10 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу и измеряют оптическую плотность при 440 нм по холостой пробе.

Определение в стали в виде хромата

1. Растворяют 0,5 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 20 мл смеси кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4, 150 мл концентрированной H_3PO_4 смешаны с 700 мл воды). По окончании реакции добавляют 5 мл HNO_3 (1 : 1). Если остались нерастворимые карбиды, нагревание продолжают до появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 50—70 мл воды, 10 мл 2 %-ного раствора нитрата серебра и 2,5 г персульфата аммония. Кипятят до полного разрушения персульфата, охлаждают, добавляют 0,5 г мочевины, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Раствор пробы. Споласкивают кювету основным раствором, добавляют 1 каплю 2 %-ного раствора нитрита натрия и наполняют кювету основным раствором.

Раствор сравнения. Помещают в кювету 3 капли свежеприготовленной сернистой кислоты и наполняют кювету основным раствором. Измеряют оптическую плотность раствора пробы по раствору сравнения при 450 нм.

Для высоколегированных сталей с высоким содержанием хрома применяют >2,5 г персульфата аммония. Методика пригодна для сталей, содержащих W и V.

После восстановления перманганата нитритом избыток его разрушают мочевиной. Реакция протекает с выделением мелких пузырьков азота, которые появляются на стенках кюветы и мешают измерениям.

2. Растворяют 0,5 г пробы в конической колбе вместимостью 200 мл в 30 мл смеси кислот (300 мл концентрированной H_3PO_4, 1100 мл 60 %-ной $HClO_4$ и 100 мл воды), нагревают раствор до паров $HClO_4$ и дают им выделяться 3 мин для полноты окисления Cr(III) до Cr(VI). После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

Раствор пробы. Споласкивают основным раствором кювету, добавляют каплю 0,5 %-ного раствора нитрита натрия и наполняют кювету основным раствором.

Раствор сравнения. Помещают в кювету 4 капли свежеприготовленного раствора сернистой кислоты и наполняют ее основным раствором. Измеряют оптическую плотность раствора пробы по раствору сравнения при 450 нм.

Высоколегированные стали растворяют с добавкой концентрированной HCl. Методика подходяща для определения любого содержания хрома; большие содержания W и V мешают определению.

Определение в стали дифенилкарбазидом

Растворяют 0,5 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в 20 мл смеси кислот. Раствор выпаривают в открытом стакане до паров $HClO_4$, которые снова конденсируются на стенках стакана. После охлаждения растворяют соли в 50 мл воды и кипятят непродолжительное время. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. От этого раствора отбирают 20,0 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки (основной раствор).

В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 25 мл буферного раствора, 5,0 мл основного раствора, 2 мл 1 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 540 нм по воде.

Применяемые растворы должны дозироваться точно и добавляться в указанной последовательности. Измерения оптической плотности следует проводить без промедлений, так как окраска постепенно изменяется от красно-фиолетовой до красной.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 1 ч. 70 %-ной $HClO_4$ и 1 ч. HNO_3 (1 : 1).

Буферный раствор. Растворяют 0,3425 г сухого гликоля и 0,2570 г хлорида натрия в 50 мл воды. Добавляют 75,5 мл 1 н. раствора HCl, 25 мл 85 %-ной H_3PO_4 и разбавляют водой до 1 л. Для приготовления 1 н. раствора HCl 78,5 мл концентрированной HCl разбавляют водой до 1 л.

Определение в коррозионноустойчивой стали с применением ЭДТА

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в смеси 20 мл воды, 10 мл концентрированной HCl и 5 мл концентрированной HNO_3. По окончании реакции добавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и упаривают в открытом стакане до 15—20 мл, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления густых белых паров SO_3. По охлаждении разбавляют 100 мл горячей воды, кипятят до растворения солей и фильтруют раствор (от осадка H_2WO_4) в мерную колбу вместимостью 250 мл. Стакан и осадок на фильтре промывают 1 %-ным раствором H_2SO_4. После охлаждения фильтрат доводят водой до метки.

Отбирают 5,0 мл раствора в стакан вместимостью 250 мл, в котором находится 25 мл воды, нагревают до кипения и добавляют 20 %-ный раствор едкого натра до появления устойчивого осадка, который растворяют в 4—5 каплях H_2SO_4 (1 : 1), добавляют 6 мл H_2SO_4 (1 : 4) и 0,15 г аскорбиновой кислоты, нагревают до кипения. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл. Растворяют 0,9 г ЭДТА в 10 мл горячей воды и вливают раствор в колбу. Для сталей с содержанием Cr<8 % добавляют 0,5 г ЭДТА. Разбавляют горячей водой раствор в колбе до объема ~80 мл, нагревают на кипящей водяной бане, через 1 мин колбу закрывают и выдерживают на водяной бане 30 мин. Снимают колбу с бани, добавляют 10 мл 3 %-ного раствора H_2SO_4, охлаждают до комнатной температуры и доводят 3-%-ной H_2SO_4 до метки. Измеряют оптическую плотность при 538 нм по воде.

Не мешают определению ≤14 % Ni и ≤20 % Co. Фильтрованием отделяют W; Mo не мешает определению.

ЦЕРИЙ

Реактивы и условия определения

8-оксихинолин. Величина pH 9,9÷10,5; ε=6000; λ=505 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: V(V), F^-. Не мешают: до нескольких миллиграмм Al(III), As(V), Bi(III), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Sn(II), Ti(IV), W(VI), Zr(IV).

По окраске Ce(IV). Среда 0,1—1 н. H_2SO_4; ε=5600; λ=320 нм. Определяют 10—100 мкг. Мешают: Fe(III), Mn(II), Cr(III), V(V), U(VI), Th(IV), Cl^-, F^-, PO_4^{3-}.

По окислению комплекса фенантролин — Fe(II). Величина pH 2,0÷÷9,0; λ=510 нм. Определяют до 0,02 мкг. Мешают: CN^-, PO_4^{3-}.

Определение Ce(IV) в растворе

Определение 8-оксихинолином

К 20,0 мл нейтрального раствора добавляют 2 мл раствора лимонной кислоты, устанавливают pH 9,2 добавкой концентрированного аммиака. Добавляют 4 мл раствора цианида калия, нагревают до кипения, добавляют 1 мл раствора дитионата натрия и 3 капли H_2SO_4 (1 : 4) и снова нагревают до кипения. После охлаждения доводят pH до 10,5 добавкой концентрированного аммиака и разбавляют водой до объема ~50 мл. Переводят раствор в делительную воронку, добавляют 1 мл раствора 8-оксихинолина и встряхивают 5 мин. После разделения органическую фазу сушат безводным сульфатом натрия, измеряют оптическую плотность при 505 нм в кювете 2 см по холостой пробе, приготовленной из растворов реактивов, взятых в тех же количествах.

Растворы

8-Оксихинолин. Растворяют 6 г 8-оксихинолина в 200 мл хлороформа, добавляют 20 мл ацетона и перемешивают.

Лимонная кислота. Растворяют 50 г лимонной кислоты в воде и разбавляют до 100 мл.

Цианид калия. Растворяют 40 г цианида калия и 1,5 г едкого натра в воде и разбавляют до 100 мл.

Дитионат натрия. Растворяют 2,5 г дитионата натрия в 25 мл воды и добавляют 0,2 мл концентрированного аммиака.

Примеры определений церия

Определение в силикатных горных породах по обесцвечиванию комплекса фенантролин — Fe(II)

Пробу сплавляют и отделяют Ce(IV) от мешающих элементов на ионообменной колонке, как описано при определении Th(IV) в силикатных горных породах.

Для удаления остатков Th(IV) и щавелевой кислоты колонку промывают водой и элюируют Ce(IV) 75 мл 5 %-ного раствора лимонной кислоты, в котором установлен pH 4,5 добавкой концентрированного аммиака. Элюат выпаривают на водяной бане до малого объема, добавляют 25 мл концентрированной HNO_3, легко закрывают колбу пробкой и оставляют на ночь в теплом месте. Выпаривают раствор до малого объема, добавляют 25 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до разрушения большей части органических веществ. Остаток переводят в коническую колбу вместимостью 25 мл и доразрушают органические вещества выпариванием досуха с 2 мл 60 %-ной $HClO_4$.

Остаток растворяют в 0,13 мл концентрированной H_2SO_4 и 5 мл воды, добавляют 0,5 мл раствора нитрата серебра и 1 мл 5 %-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония, нагревают на водяной бане 10 мин для окисления церия и разрушения избытка персульфата. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 10,0 мл, добавляют 4 мл 4,5 *М* раствора ацетата натрия, 1 мл раствора ферроина и разбавляют до метки. Оптическую плотность измеряют по воде при 510 нм.

Растворы

Нитрат серебра. Растворяют 0,145 г нитрата серебра в 1 л воды.

Ферроин. Растворяют 1 г 1,10-фенантролина и 0,0635 г сульфата железа (II)—аммония (соли Мора) в 250 мл 0,1 н. H_2SO_4.

Определение в магниевых сплавах в виде Ce(IV)

Растворяют 3 г сплава магния в 15 мл H_2SO_4 (1 : 4), нейтрализуют аммиаком (1 : 4) до появления мути гидроксидов, которую растворяют добавкой 5—6 мл H_2SO_4 (1 : 4). Раствор разбавляют до ~150 мл водой и переводят в ячейку для электролиза с ртутным катодом. Электролиз проводят при напряжении 6 В и плотности тока 0,15 А/см² [для удаления Fe(III), Cu(II) и Ni(II)] при размешивании. После электролиза раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают пипеткой 25,0—50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА, 10 мл концентрированного аммиака, 1,5 мл 4 %-ного раствора H_2O_2, после перемешивания доводят водой до метки и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм по холостой пробе с реактивами.

Определение в чугунах и сталях 8-оксихинолином

Растворяют 0,5 г пробы в 35 мл HCl (1 : 1) и окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3. Добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 9), выпаривают до паров SO_3 и дают им дымить 5 мин. После охлаждения добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 9) и нагревают до растворения закристаллизовавшихся солей. Раствор фильтруют и промывают фильтр малым объемом H_2SO_4 (1 : 9), добавляют 5 мл 5 %-ного раствора лимонной кислоты и по каплям горячий 20 %-ный раствор едкого натра до почти полной нейтрализации кислоты. Раствор переводят в ячейку ртутного электролизера и проводят электролиз при напряжении 6 В и плотности тока 0,2 А/см² до обесцвечивания раствора [отделение Fe(III)]. После окончания электролиза раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают 20,0 мл раствора в стакан вместимостью 150 мл, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора сульфата железа (II) и 1 мл 50 %-ного раствора лимонной кислоты. Добавляют несколько капель 0,5 %-ного раствора фенолфталеина и концентрированный аммиак до появления розовой окраски. Из бюретки добавляют 4,00 мл 40 %-ного раствора цианида калия и проводят восстановление при нагревании до кипения добавкой 15 капель 10 %-ного свежеприготовленного раствора гидросульфита натрия ($NaHSO_3$) и 3 капель H_2SO_4 (1 : 4). После охлаждения добавляют снова 2—3 капли фенолфталеина и по каплям 50 %-ный раствор лимонной кислоты до исчезновения розовой окраски. Затем добавляют из бюретки концентрированный аммиак до появления розовой окраски и после этого точно 5 мл избытка аммиака. Переводят раствор в делительную воронку с меткой на 50 мл, объем раствора доводят до ~50 мл и добавляют из бюретки 11 мл раствора 8-оксихинолина. Сильно встряхивают в течение 3 мин, после разделения хлороформенную фазу спускают в сухую склянку с пробкой, содержащую 1 г безводного сульфата натрия; склянку закрывают и встряхивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой фильтр и измеряют оптическую плотность при 505 нм по холостой пробе.

Окраска устойчива до 24 ч, если раствор не подвергается действию прямого солнечного света. При электролизе на ртутном катоде Al(III), Ti(IV), V(V) и Zr(IV) не отделяются; они образуют с 8-оксихинолином такие же желтые комплексы. Если они содержатся в значительных количествах, необходимо применять холостую пробу стали или чугуна с таким же содержанием этих элементов, но без церия.

Раствор 8-оксихинолина

Растворяют 6 г 8-оксихинолина в 200 мл хлороформа и добавляют 20 мл ацетона. Раствор готовят ежедневно свежим и хранят в склянке темного стекла.

Определение в стали в виде Ce(IV)

Растворяют 1,5—5 г пробы в 40 мл HCl (1 : 1) в стакане вместимостью 600 мл и окисляют раствор добавкой по каплям концентрированной HNO_3. Для сталей, нерастворимых в HCl (1 : 1), применяют 30 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (2 : 1). Раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют 10 мл концентрированной HCl и 40 мл воды, а затем оставляют в тепле. Отфильтровывают выделившуюся SiO_2. Осадок сушат, озоляют в платиновом тигле и выпаривают с несколькими миллилитрами концентрированной HF с добавкой концентрированной H_2SO_4. Остаток сплавляют с бисульфатом калия ($KHSO_4$), плав растворяют в воде с добавкой концентрированной HCl. Раствор объединяют с фильтратом. При наличии в осадке H_2WO_4 осадок сплавляют с карбонатом натрия, растворяют в воде, фильтруют, озоляют в платиновом тигле и остаток сплавляют с бисульфатом калия. Плав растворяют в воде с добавкой концентрированной HCl и объединяют с основным фильтратом.

К раствору добавляют 50 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты [чтобы восстановить Fe(III) и Ce(IV)] и кипятят. Горячий раствор переводят в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 мл и доводят раствор до объема ~240 мл. Добавляют 60 мл концентрированной HF, перемешивают полиэтиленовой палочкой и оставляют на ночь.

Выделившийся осадок CeF_3 отфильтровывают с фильтробумажной массой через фильтр синяя лента, который вкладывают в полиэтиленовую воронку, фильтр и осадок промывают холодной водой. Затем фильтр с осадком сушат в платиновом тигле, озоляют и сплавляют с 1—1,5 г бисульфата калия, смачивают 1—1,5 мл H_2SO_4 (1 : 1), растворяют в 5 мл воды, добавляют по каплям 6 %-ный раствор сернистой кислоты до обесцвечивания желтоватого раствора. Переводят раствор в стакан вместимостью 50 мл, кипятят для удаления избытка SO_2 и переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Разбавляют до объема

~60 мл, добавляют пипеткой 30 мл 50 %-ного раствора карбоната калия и пропускают через раствор в течение 10 мин кислород; в результате окисления раствор становится желтым. Смывают и убирают газоподводящую трубку, доводят раствор водой до метки и через 2 ч измеряют оптическую плотность при 436 нм в кювете 5 см по воде.

Методика может применяться для анализа высоколегированных коррозионностойких и жаропрочных сталей. При последнем сплавлении количества H_2SO_4 (1 : 1) и $KHSO_4$ должны строго выдерживаться, так как при дальнейшем добавлении Na_2CO_3 может выпасть в осадок. Если раствор перед измерением оптической плотности замутился $[Fe(OH)_3]$, его отфильтровывают.

ЦИНК

Реактивы и условия определений

Дитизон. Величина pH 4,0÷5,5; ε=95000; λ=538 нм. Определяют 1—10 мкг. Экстракция четыреххлористым углеродом. Мешают: Co(II) и Ni(II). Не мешают: Au(III), Ag(I), As(III), Cu(II), Cd(II), Hg(II), In(III), Mn(II), Pb(II), Tl(I).

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 10; ε=48000; λ=540÷560 нм. Определяют 1—10 мкг. Не мешают: до 0,2 мкг Co(II), Fe(III), Ni(II).

Цинкон. Величина pH 8,5÷9,5; ε=24000; λ=625 нм. Определяют 1—60 мкг. Мешают: Al(III), Be(II), Bi(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Mn(II), Ni(II) и Tl(III).

Родамин Б. Величина pH 5±0,2; λ=480÷530 нм. Определяют 10—100 мкг. Мешают: Au(III), Tl(III) и Hg(II).

Определение Zn(II) в растворах

Определение дитизоном

В делительную воронку отбирают 10,0 мл нейтрального или слабокислого испытуемого раствора, добавляют 20 мл защитной маскирующей смеси и устанавливают pH 4,5÷5,0 добавкой 2 н. аммиака или 2 н. HCl. Проводят несколько раз экстракцию 5—10 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, пока последний экстракт после 5 мин встряхивания не начнет изменять своей изумрудно-зеленой окраски. Объединенные органические экстракты промывают встряхиванием в течение 30 с 2 раза по 5 мл раствора тиосульфат-ацетата, затем 10 мл воды и 3 раза по 10 мл 2н. аммиака. Последняя порции промывной жидкости не должна иметь желтоватой окраски. Органический экстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят четыреххлористым углеродом до метки. Измеряют оптическую плотность при 538 нм в кювете 1 см по холостой пробе, которая приготовлена таким же образом из растворов реактивов (без исследуемого раствора).

Растворы

Дитизон. Раствор 0,001 %-ный в четыреххлористом углероде (см. с. 42).

Защитная смесь. Смешивают 10 мл 2 н. раствора аммиака, 3 мл 5 %-ного раствора оксалата аммония, 30 мл 5 %-ного раствора цианида калия, 70 мл 1 н. раствора HCl, 90 мл 10 %-ного раствора ацетата натрия, 240 мл 50 %-ного раствора тиосульфата натрия, еще 150 мл 10 %-ного раствора ацетата натрия и разбавляют водой до 1 л.

Тиосульфат-ацетат. Растворяют 5 г кристаллического тиосульфата натрия и 20 г ацетата натрия в смеси 10 мл концентрированной HNO_3, очищенной раствором дитизона, и 500 мл воды.

Определение ПАНом

К 20,0 мл испытуемого слабокислого или нейтрального испытуемого раствора добавляют 5 мл аммонийного буферного раствора pH 10, 5 мл 1 %-ного раствора цианида калия, 1 мл раствора ПАН, 3 капли 35 %-ного формальдегида и сильно встряхивают. Добавляют 10,0 мл хлороформа, встряхивают 1 мин. После отделения измеряют оптическую плотность органической фазы при 540 нм в кювете 1 см по хлороформу.

Растворы

ПАН. Растворяют 0,1 г 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в 100 мл метанола.

Буферный раствор, pH 10. Растворяют 60 г хлорида аммония в 200 мл воды, добавляют 570 мл концентрированного аммиака и водой разбавляют до 1 л.

Определение цинконом

Отбирают 20,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 9 и 3 мл раствора цинкона. Разбавляют водой до метки, измеряют оптическую плотность при 625 нм в кювете 5 см по воде.

Растворы

Цинкон. Растворяют 100 мг цинкона в смеси 2 мл 1 н. раствора едкого натра и 98 мл воды.

Буферный раствор, pH 9. Растворяют 5 г гидрофосфата калия (K_2HPO_4) в 50 мл воды. Доводят pH раствора до 9 добавлением 27 %-ного раствора едкого натра и разбавляют водой до 100 мл.

Примеры определений цинка

Определение в боксите дитизоном

1. Растворяют навеску тонко растертой пробы, содержащую 0,1—0,6 мг цинка, в стакане в определенном объеме смеси концентрированной HCl, концентрированной HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 1) сначала при умеренном, затем при сильном нагревании до появления белых паров SO_3. Добавляют к остатку HCl (1 : 18), нагревают до растворения солей, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в делительную воронку и добавляют на каждые 100 мг Al(III) в аликвотной части 5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты. Нейтрализуют аммиаком (1 : 7), добавляют 25 мл буферного раствора с pH 5,5, 10 мл 0,05 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и проводят экстракцию Zn(II), которую повторяют с 5 мл раствора дитизона до появления фиолетового окрашивания, затем с 1—2 мл, пока раствор дитизона останется зеленым. После этого три раза промывают водный раствор порциями по 3 мл хлороформа. Экстракты объединяют и промывают порциями по 10 мл 0,04 %-ного раствора сульфида натрия, пока водная фаза останется бесцветной, затем промывают 3 раза водой, фильтруют в мерную колбу вместимо-

стью 50 или 100 мл, разбавляют четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптическую плотность при 525 нм по четыреххлористому углероду.

Буферный раствор. Растворяют 556 г тиосульфата натрия, 90 г безводного ацетата натрия, 10 г цианида калия в воде и разбавляют до 1 л. Из бюретки к этому раствору добавляют концентрированную уксусную кислоту до pH 5,5, затем разбавляют раствор до 2 л водой.

2. Навеску пробы, содержащую 0,1—0,6 мг Zn, растворяют в определенном объеме смеси концентрированных HCl и HNO_3, затем выпаривают с 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) до паров SO_3. Остаток растворяют в воде, кипятят, фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл, промывают фильтр H_2SO_4 (3 : 100) и нейтрализуют 2 н. раствором аммиака до появления осадка $Al(OH)_3$, добавляют 80 мл концентрированной HCl, разбавляют до метки и перемешивают. Пропускают 100,0 мл этого раствора через ионообменную колонку со скоростью 4 мл/мин. Колонку промывают 2 *М* раствором HCl (~300 мл) до отрицательной реакции на Fe(III). Затем элюируют Zn(II) 100—150 мл 0,25 *М* раствора HCl и проводят определение так, как описано в п. 1.

Ионообменная колонка. Колонку длиной 16 см и диаметром 6—7 мм наполняют подходящим количеством сильно основной измельченной смолы (анионит довэкс 1, вофатит SBW или чехословацкой сортэ L), промывают 2 *М* HCl до отрицательной реакции на Fe(III). Переводят смолу в стакан и заливают 2 %-ным раствором NaOH. Промывают смолу водой до нейтральной реакции, помещают в колонку и переводят в Cl^--форму пропусканием 250 мл 2 *М* раствора HCl.

Определение в алюминии и алюминиевых сплавах дитизоном

Растворяют 0,5 г алюминиевого сплава в стакане вместимостью 600 мл в 20 мл HCl (1 : 1) при нагревании. Обмывают часовое стекло и стенки стакана малым количеством воды, добавляют 2 мл 30 %-ной H_2O_2 и выпаривают почти досуха. Снимают стакан с плиты и растворяют выделившиеся соли в 100 мл горячей воды. По охлаждении переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до метки. Отбирают аликвот 5,0—25,0 мл в делительную воронку вместимостью 250 мл, разбавляют 25 мл воды, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 5 мл буферного раствора с pH 5, 2 мл 25 %-ного раствора тиосульфата натрия и встряхивают 2 мин. Проверяют pH, который должен составлять 5,0—5,5. Добавляют 5 мл 0,002 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают 5 мин. После разделения органическую фазу спускают в другую делительную воронку. Водную фазу обрабатывают еще несколько раз с 5 мл раствора дитизона, пока его окраска будет оставаться без изменений. Объединенные экстракты в мерной колбе вместимостью 25 мл доводят до метки четыреххлористым углеродом. Измеряют оптическую плотность при 535 нм в кювете 1—2 см по четыреххлористому углероду.

Если сплав содержит >1 % кремния, может появиться муть; в этом случае необходимо раствор фильтровать из мерной колбы вместимостью 250 мл. График строят для области 10—100 мкг.

Определение в кадмии дитизоном

Растворяют 1 г пробы в возможно малом объеме HNO_3 (1 : 1), добавляют 2,5—3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров SO_3, дают дымить 5 мин. После охлаждения добавляют 100 мл воды и 6 г иодида калия [для перевода Cd(II) в иодидный комплекс]. Через ионообменную колонку пропускают сначала 10—12 мл сернокислого раствора

иодида калия, чтобы перевести колонку в сульфат-форму. Затем пропускают анализируемый раствор со скоростью 6—7 мл/мин. Колонку промывают 5 %-ным раствором иодида калия с той же скоростью. Элюат и промывные воды (~300 мл) собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки (CdI_4^{2-} остается в колонке).

Отбирают 5,0—50,0 мл раствора в зависимости от содержания Zn(II) в делительную воронку вместимостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по бромкрезоловому зеленому (добавляют 3 капли раствора) и добавляют 5 мл буферного раствора. Раствор окрашивается в слабый голубой цвет (pH 5,0÷5,5). Разбавляют водой до ~50 мл. Добавляют 5 мл 50 %-ного раствора тиосульфата натрия и 3 мл 0,005 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают 1 мин. После разделения переводят органическую фазу в другую делительную воронку, а первую промывают 0,5—1 мл четыреххлористого углерода. Из исходного водного раствора экстракцию раствором дитизона повторяют до тех пор, пока окраска раствора дитизона останется без изменений после двухминутного встряхивания.

Объединенные экстракты 3 раза промывают порциями по 5 мл промывного раствора, чтобы удалить дитизонаты других металлов. Затем прибавляют 10 мл свежеприготовленного буферного раствора, 15 мл воды и встряхивают 1 мин. После разделения фаз сушат сливную трубку воронки фильтровальной бумагой и фильтруют раствор дитизоната цинка через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью 25 мл. Промывают воронку и водную фазу 1—2 мл четыреххлористого углерода, переводят экстракт в фильтрат и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки. Измеряют оптическую плотность при 535 нм в кювете 1 см по холостой пробе, которую готовят из растворов реактивов без добавления аликвотной части пробы. На 20 мкг Zn(II) используют 15 мл раствора дитизона.

Растворы

Сернокислый раствор иодида калия. Растворяют 50 г иодида калия и 25 мл H_2SO_4 (1 : 1) в воде и разбавляют водой до 1 л.

Буферный раствор. Растворяют 30 г гидрофосфата натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) в бидистилляте, добавляют 2,5 г карбоната натрия и разбавляют водой до 1 л. Добавкой 5 н. раствора едкого натра устанавливают pH 11. Насыщают 0,25 н. раствор NaOH сероводородом до понижения pH до 8 (~15 мин). Перед применением смешивают 90 мл раствора гидрофосфата и 10 мл раствора гидросульфида натрия NaHS.

Промывной раствор. Смешивают 225 мл 0,5 *М* раствора ацетата натрия, 10 мл 50 %-ного раствора тиосульфата натрия, 40 мл 10 %-ной HNO_3 и разбавляют водой до 500 мл.

Бромкрезоловый зеленый. Растворяют 0,1 г бромкрезолового зеленого в смеси 3 мл 0,05 н. раствора NaOH и 5 мл этанола, затем разбавляют 20 %-ным этанолом до 250 мл.

Определение в меди родамином Б

Растворяют 1 г пробы в мерной колбе вместимостью 100 мл в 10 мл HNO_3 (1 : 1). Отгоняют кипячением оксиды азота и разбавляют водой до метки. Отбирают 10,0 мл этого раствора в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 15 мл буферного раствора pH 5, 15 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, 2 мл 10 %-ного раствора тиосульфата натрия, 5 мл 10 %-ного раствора роданида аммония и 5 мл 0,04 %-ного раствора родамина Б. После добавления каждого реактива хорошо перемешивают. Добавляют 30 мл эфира и встряхивают 3 мин. После раз-

деления водную фазу спускают; измеряют оптическую плотность эфирной фазы при 530 нм в закрытой кювете 1 см по эфиру.

Тиосульфат натрия вводится для стабилизации цветного комплекса, интенсивность которого сохраняется ~25 мин без изменений. Во время экстракции pH должен сохраняться равным 5±0,2. Определение длится 20—25 мин.

Буферный раствор pH 5±0,2

Растворяют в воде 30 г трехводного ацетата натрия, 6 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавляют раствор до 100 мл водой.

Определение в никеле цинконом

Растворяют 1—2 г пробы в 20 мл HNO_3 (1 : 1), добавляют 10 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха. Остаток осторожно растворяют в 50 мл 2 М HCl и пропускают раствор через ионообменную колонку со скоростью 1 капля в 2 с. Колонку и стакан промывают 200—250 мл 2 М раствора HCl. Фильтрат должен быть свободным от Ni(II). Затем элюируют Zn(II) 100 мл 0,1 М раствора HCl и собирают элюат в мерную колбу вместимостью 250 мл. Колонку промывают водой, а содержимое колбы разбавляют до метки.

Отбирают 5,0—10,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 капли 0,1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH до появления слаборозового окрашивания. Добавляют 10 мл буферного раствора pH 9,0 и 3 мл раствора цинкона. После разбавления до метки и перемешивания измеряют оптическую плотность при 630 нм в кювете 2—4 см по холостой пробе.

Окраска устойчива в течение ~1 ч. Применяют дважды дистиллированную воду. В элюате вместе с Zn(II) могут быть следы Pb(II), которые с цинконом не реагируют.

Реактивы

Ионообменная колонка. Колонку высотой 20 см и диаметром 1 см заполняют сильно основным анионитом (анэкс L или вофатит L150). Величина зерна 0,2—0,3 мм. Анионит переводят в Cl^--форму обработкой 100 мл 2 М раствора HCl.

Буферный раствор по Кларку, pH 9,0. Растворяют 6,184 г борной кислоты и 7,455 г хлорида калия в 500 мл воды; смешивают 25,0 мл этого раствора с 21,4 мг 0,1 н. раствора NaOH. Раствор имеет pH 9,0.

Цинкон. Растворяют 0,13 г цинкона в 20 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 100 мл.

ЦИРКОНИЙ

Реактивы и условия определения

Ализарин С. Раствор 0,1—0,2 н. HCl; ε=6500; λ=520 нм. Определяют 10—100 мкг. Мешают: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, SiO_3^{2-}, Mo(VI), Sb(III), W(VI). Разрушают окраску оксикислоты.

Арсеназо III. Раствор 2 н. HCl; ε=120000; λ=665 нм. Определяют 5—30 мкг. Мешают: Ti(IV) и V(V).

Кверцетин. Раствор 0,5 н. HCl; ε=31400; λ=440 нм. Определяют 0,05—0,5 мкг. Мешают: Fe(III), Ga(III), Hf(IV), Th(IV), Cr(III), Mo(VI), V(V), W(VI), Nb(V), Ta(V), Sn(II), Sb(III), а также F^-, PO_4^{3-} и оксалаты.

Ксиленоловый оранжевый. Раствор 0,2—0,8 н. HCl; ε=12800; λ=535 нм. Определяют 1—10 мкг (до 0,001 %). Мешают: F^-, Hf(IV), PO_4^{3-}, цитраты, тартраты и оксалаты. Не мешают: до 1 мкг Al(III), Bi(III), Cd(II), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sn(II), Zn(II).

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Среда кислая; λ=555 нм. Определяют 10—65 мкг. Мешают: U(VI), Fe(III). Экстракция циклогексаноном, бензолом, ксилолом или их смесями.

Фенилфлуорон. Величина pH 1÷2; ε=55000; λ=540 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: Sn(II) и Mo(VI). Не мешают: до 1 мкг F^-, Fe(III), As(III), Sb(III), PO_4^{3-} и оксалат.

Хинализаринсульфоновая кислота. Раствор 0,5 М $HClO_4$; λ=565 нм. Определяют 1—50 мкг.

Определение Zr(IV) в растворах

Определение фенилфлуороном

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 20,0 мл анализируемого раствора, устанавливают pH 1 добавкой 0,1 н. раствора HCl; добавляют 10 мл этанола, 5 мл циклогексанола, 10 мл раствора фенилфлуорона и доводят водой до метки. Через 2 ч измеряют оптическую плотность при 540 нм в кювете 2 см по холостой пробе с реактивами.

Раствор фенилфлуорона

Растворяют 0,5 г фенилфлуорона в этаноле, добавляют 10 мл 0,1 н. HCl и этанолом разбавляют до 1 л. Хранят в склянках темного стекла (не в полиэтилене).

Определение ксиленоловым оранжевым

Отбирают 10,0 мл нейтрального раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл. Добавляют 2,5 мл 1 н. H_2SO_4, 2,0 мл раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 535 нм в кювете 5 см по раствору реактивов, взятых в тех же количествах.

Раствор ксиленолового оранжевого

Растворяют 50 мг реактива в 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4.

Примеры определений циркония

Определение в силикатах хинализаринсульфоновой кислотой

Растворяют 2—3 г тонко растертой пробы в платиновой чашке в 6 мл 60 %-ной $HClO_4$ и 30 мл концентрированной HF и выпаривают раствор почти досуха. Добавляют еще 5 мл 60 %-ной $HClO_4$ и снова выпаривают до паров $HClO_4$, чтобы отогнать F^--ионы. Растворяют остаток в 45 мл 10 н. HNO_3, фильтруют раствор, нерастворимый остаток на фильтре промывают 5 мл 10 н. HNO_3, фильтрат сохраняют.

Остаток с фильтратом в платиновой чашке сушат, озоляют и сплавляют с 0,5 г карбоната натрия. К плаву добавляют 5 мл воды, 8 мл 5 н. H_2SO_4, 2 мл концентрированной HF и выпаривают раствор досуха, после охлаждения растворяют в 3 мл 10 н. раствора HNO_3 и присоединяют к основному фильтрату.

К объединенному фильтрату добавляют 0,25 г бромата натрия, 25 мл 40 %-ного раствора три-n-бутилфосфата в изооктане и экстраги-

руют Zr(IV) [совместно с Hf(IV), Th(IV) и Ce(IV)]. Экстракцию повторяют. Объединенные экстракты промывают два раза по 2 мл 10 н. HNO_3. Реэкстрагируют Zr(IV), Th(IV) и Ce(IV) из органической фазы 25 мл 0,1 н. щавелевой кислотой. Водную фазу отделяют и добавляют 0,1 г бромата натрия для разрушения оксалата. Через 16 ч удаляют избыток бромата и свободного брома добавкой 2 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и растворяют следы двуоксида марганца при 60—70 °C добавкой 1 мл сернистой кислоты.

Пропускают раствор через ионообменную колонку (катионит цео-карб 225 или вофатит KPS-200 в H^+-форме) со скоростью 1 капля в 2 с. Вымывают из колонки 100 мл 1,5 M HNO_3 мешающие элементы [Ti(IV), Mn(II) и др.], затем промывают колонку водой. Элюируют из колонки Zr(IV) 30 мл 0,025 M раствором щавелевой кислоты, собирая элюат в коническую колбу. Добавляют 1 мл 60 %-ной $HClO_4$ и кипятят 2 ч для разрушения избытка щавелевой кислоты. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 1 мл 60 %-ной $HClO_4$ и разбавляют водой до метки.

Отбирают в мерную колбу вместимостью 25 мл аликвотную часть, содержащую ~150 мкг Zr(IV), добавляют 1 мл 60 %-ной $HClO_4$, 5 мл 0,02 %-ного водного раствора хинализаринсульфоновой кислоты, 5 мл ацетона и разбавляют водой до метки. Через 3 ч измеряют оптическую плотность при 565 нм по воде.

После элюации Zr(IV) в колонке остается Th(IV) и Ce(IV), которые могут извлекаться 0,5 M раствором щавелевой кислоты или 5 %-ным раствором лимонной кислоты и затем определяться фотометрически (см. с. 154).

Реактив для экстракции. Разбавляют 400 мл свежеперегнанного три-*n*-бутилфосфата в изооктане (2, 2,4-триметилпентане).

Определение в минералах кверцетином

Прокаливают 0,2 г пробы в платиновой чашке для удаления органических веществ. Сплавляют с 3 г смеси карбоната натрия и буры (3 : 1) в течение 30 мин. Растворяют плав в 50 мл воды, смывают тигель и крышку, чтобы общий объем не превышал 70 мл. Добавляют 10 мл 50 %-ного раствора KOH и 5 мл раствора хлорида железа (III), перемешивают и нагревают на водяной бане 30 мин. Раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают 1 %-ным раствором KOH. Осадок растворяют в 10 мл горячей HCl (1 : 1), добавляя ее по каплям, раствор собирают в стакан вместимостью 100 мл. Промывают фильтр водой и добавляют к фильтрату 5 мл 0,3 %-ного раствора *p*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты в HCl (1 : 1) [для осаждения Zr(IV)]. Разбавляют до 50 мл и нагревают 1 ч. Добавляют немного фильтробумажной массы, фильтруют горячий раствор и промывают осадок горячей промывной жидкостью. Фильтр с осадком сушат в платиновом тигле, ставят в холодную муфельную печь и озоляют постепенным нагреванием до 500 °C. К остатку добавляют 10 капель H_2SO_4 (1 : 1), закрывают тигель и нагревают на водяной бане 30 мин. Тигель открывают и нагревают на песчаной бане до прекращения выделения паров SO_3. Прокаливанием на голом пламени удаляют последние остатки SO_3. Поскольку с осадком циркония осаждается SiO_2, осадок растворяется не полностью.

К остатку добавляют точно 5,2 мл HCl (1 : 4), закрывают крышкой и кипятят несколько минут до полного растворения остатка. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл [при концентрации >25 мкг Zr(IV) берут аликвотную часть], устанавливают концентрацию HCl ~0,5 н., разбавляют до 15 мл. Добавляют 5 мл этанола, 3 мл

0,1 %-ного раствора кверцетина в этаноле и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность при 440 нм по холостой пробе.

Растворы

Хлорид железа (III). Растворяют 0,1 г чистого железа в HCl (1 : 1) с добавкой нескольких капель концентрированного H_2O_2. Выпаривают раствор досуха, добавляют 1 мл HCl (1 : 1) и нагревают до растворения. По охлаждении разбавляют до 100 мл водой.

Р-диметиламиноазофениларсоновая кислота. Готовят 3 %-ный раствор в HCl (1 : 1).

Промывной раствор. Готовят из раствора диметиламиноазофениларсоновой кислоты: 10 мл 3 %-ного раствора и 70 мл HCl (1 : 1) разбавляют водой до 500 мл.

Определение в рудах ализарином С

Сплавляют 0,1—0,5 г руды в платиновом тигле при 900—1000 °C со смесью 2 г буры и 3 г карбоната натрия. Плав растворяют в горячей воде, осадок гидратов оксидов отфильтровывают и промывают 2 %-ным раствором хлорида натрия. Осадок на фильтре растворяют в 40 мл 4,5 н. HCl, нагревают почти до кипения, добавляют несколько капель 30 %-ной H_2O_2 и 5 мл 10 %-ного раствора фосфата аммония, оставляют раствор на 2 ч на водяной бане. Осадок фосфатов отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором NaCl и растворяют в 10—15 мл 5 %-ного горячего раствора щавелевой кислоты, промывают 2 %-ным раствором NaCl, добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина и нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH до появления розовой окраски. Раствор кипятят, через 30 мин фильтруют, осадок промывают 2 %-ным раствором NaCl и растворяют осадок на фильтре в 13,5 мл 5 н. HCl. Фильтр промывают горячей водой и окисляют в растворе щавелевую кислоту добавкой по каплям 0,1 н. раствора $KMnO_4$. Избыток $KMnO_4$ восстанавливают 0,1 н. раствором гидроксиламина. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 10,0 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2,5 мл 5 н. HCl, 5 мл 0,1 %-ного раствора ализарина С и погружают колбу на 3 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения разбавляют до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 520 нм по холостой пробе.

Если проба содержит >1 % Ta_2O_5 или TiO_2, соответствующие количества этих оксидов вводят в холостую пробу.

Определение в свинцовых и титановых концентратах арсеназо III

Нагревают 0,1—0,2 г пробы в платиновом тигле с 5 г смеси буры и соды (1 : 1,5) при 900 °C 7—10 мин. Плав обрабатывают водой при нагревании, переводят в стакан, разбавляют до 100—150 мл и нагревают до полного растворения плава. Раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой. Осадок гидроксидов растворяют на фильтре в 2 н. HCl, собирая раствор в мерную колбу вместимостью 50—100 мл. Этой же кислотой промывают фильтр и разбавляют раствор до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 5—30 мкг Zr(IV), в стакан и кипятят. Переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 3 мл 1 %-ного раствора желатина, 1 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, разбавляют 2 н. раствором HCl до метки и измеряют оптическую плотность при 665 нм по холостой пробе.

Определение в магниевых сплавах ализарином С

К 1,5—2 г пробы в стакан добавляют 25 мл воды и 20—30 мл концентрированной HCl. Полученный раствор фильтруют в мерную колбу вме-

стимостью 500 мл, в которой находится 10 мл концентрированной HCl. Фильтр с осадком, содержащим нерастворимый цирконий, озоляют в фарфоровом тигле и сплавляют с 1 г бисульфата калия. Плав выщелачивают 100 мл воды, которая содержит 1 мл концентрированной HCl и 1 мл раствора хлорида железа (III) (коллектор). Нагревают раствор, осаждают гидроксиды аммиаком (1 : 1), промывают осадок горячей водой, растворяют в 10 мл HCl (1 : 1) на фильтре, собирая раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл к основному фильтрату. Фильтр промывают водой и разбавляют содержимое колбы водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 0,1—0,3 мг Zr(IV), в мерну колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 0,05 %-ного раствора ализарина С и столько же HCl (1 : 1), чтобы конечная концентрация HCl составляла ~0,1 н. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 510 нм по холостой пробе.

Раствор хлорида железа (III)

Растворяют 2,5 г чистого железа в возможно малом объеме концентрированной HCl с добавкой по каплям концентрнрованной HNO_3 и разбавляют водой до 1 л.

Определение в магниевых сплавах общего и растворимого циркония с применением ПАН

К 0,2 г сплава добавляют 4 мл воды и по каплям 2 мл концентрированной HCl. Нагревают на водяной бане ~5 мин. По охлаждению добавляют 2 капли 5 %-ного раствора HF, чтобы перевести в раствор нерастворимый цирконий. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 10,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 15 мл концентрированной HCl и 1 г роданида аммония, растворяют встряхиванием. Затем добавляют 0,5 г борной кислоты и снова встряхивают до растворения. Добавляют пипеткой 5,0 мл 0,4 %-ного раствора триоктилфосфнноксида в циклогексаноне, сильно встряхивают 2 мин и после разделения удаляют водную фазу. Сухой пипеткой отбнрают 2,50 мл органнческой фазы в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 10 мл метанола, 2 мл 0,05 %-ного раствора ПАН. После перемешивания добавляют 2 мл аннлина и разбавляют метанолом до метки. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 550 нм в кювете 1 см (для 0—0,5 % Zr) или 0,5 см (для 0,5—1,0 % Zr).

Растворимый цирконий определяют таким же образом, но без добавления раствора HF. Добавка раствора HF (при определении нерастворимого циркония) не должна превышать 0,5 мл, так как иначе будут получены заниженные результаты. При концентрацнях >3 % отбирают 1 мл органической фазы. Градуировочный график строят для концентраций от 0 до 200 мкг.

Раствор ПАН

Готовят 0,05 %-ный раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в метаноле.

Определение в сплавах алюминия арсеназо III

Растворяют 1 г пробы при нагревании в 25 мл HCl (1 : 1) и добавляют, если раствор не прозрачен, по каплям 1—2 мл концентрированной HNO_3, удаляют кипячением оксиды азота, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл н разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 5,0—50,0 мл раствора в мерную колбу вместнмостью 100 мл, разбавляют до 50 мл водой (если требуется) и нейтрализуют 2 н. аммиаком до слабощелочной реакции, что узнают по бумажке конго, которая от капли 2 н. HCl становится голубой, а от капли 2 н. аммиака — красной. После этого добавляют 10 мл 1 н. HCl, 5 мл 0,5 %-ного раствора желатина и 5 мл 0,02 %-ного раствора арсеназо III и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 572 нм по холостой пробе. Титан мешает реакции; при соотношении Zr : Ti = 1 : 2 ошибка возрастает на 10 %.

Определение в ниобии ксиленоловым оранжевым

Растворяют 0,1—0,3 г пробы при нагревании в 3 мл концентрированной H_2SO_4 с добавкой 0,3—1,0 г сульфата аммония. Добавляют 0,1—0,2 мл 30 %-ной H_2O_2, разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. Раствор должен быть 1 н. по H_2SO_4.

Отбирают две аликвотные части, которые содержат ~50 мкг Zr(IV), в мерные колбы вместимостью 50 мл и разбавляют до объема ~20 мл. К аликвоту, который будет раствором сравнения, добавляют 0,2 мл 0,05 М раствора ЭДТА; в обе колбы добавляют по 1 мл 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют водой до метки. Раствор должен быть 0,4 н. по H_2SO_4. Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность при 536 нм в кювете 3—4 см. Методика позволяет определять до 0,02 % Zr в ниобии. При навеске 0,1 г для растворения ниобия используют 0,06—0,10 мл H_2O_2. Избыток до 0,05 мл 30 %-ной H_2O_2 не влияет на окраску циркониевого комплекса.

Определение в уране ксиленоловым оранжевым

Растворяют 0,1 г пробы в конической колбе вместимостью 100 мл в 1 мл концентрированной HCl и 5—8 мл концентрированной HNO_3. Выпаривают раствор досуха, добавляют к остатку 0,3 г сульфата аммония, 3 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до растворения остатка. Разбавляют раствор водой до 20 мл и кипятят 10—15 мин, затем выпаривают до появления паров SO_3. После охлаждения разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 мл (в завнсимости от содержания Zr) и разбавляют водой до метки. Отбнрают две аликвотные части и ведут определение так, как описано для ннобия.

Определение в стали арсеназо III

Растворяют 0,25 (при 0,01—0,1 % Zr) или 0,1 г (при 0,1—0,5 % Zr) пробы в 40—60 мл HCl (1 : 1) и после полного растворения добавляют по каплям 0,5 мл 30%-ной H_2O_2. Кипятят 10—15 мин, чтобы разрушить избыток H_2O_2. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки 2 н. раствором HCl. Фильтруют раствор через сухой фильтр белая лента в сухой стакан, первую порцию фильтрата выбрасывают. Отбирают 10,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл воды, 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают до кипения. По охлаждении добавляют 20 мл 2 н. раствора HCl и 1 мл раствора арсеназо III, затем разбавляют 2 н. раствором HCl до метки. Измеряют оптическую плотность при 700 нм по холостой пробе. Холостую пробу готовят так же, как и анализируемую, но с добавкой 1 мл 0,05 М раствора ЭДТА для маскировки Zr(IV). Обычные легирующие элементы стали (Ni, Cr и др.) не мешают.

Растворы

Арсеназо III. Растворяют 0,1 г арсеназо III в мерной колбе вместимостью 100 мл в воде, добавляют несколько капель 10%-ного раствора карбоната натрия до появления голубой окраски н нагревают.

Добавляют по каплям HCl (1 : 1) до перехода окраски в красно-фиолетовую и разбавляют водой до метки.

ЭДТА, 0,05 М. Растворяют 18,6 г ЭДТА в 100 мл воды, фильтруют и разбавляют до 1 л.

Определение в стали ксиленоловым оранжевым

Растворяют 0,5 г стали при умеренном нагревании в стакане вместимостью 100 мл в 10 мл 2,5 н. H_2SO_4 и 40 мл воды. Окисляют раствор добавкой по каплям H_2O_2 (1 : 1) и кипятят до разрушения избытка H_2O_2. По охлаждении раствор разбавляют до объема ~80 мл, переводят в ячейку для электролиза с ртутным катодом. Проводят электролиз при напряжении 6 В и плотности тока 0,25 А/см^2 до полного удаления Fe(III) (проба с SCN^-). По окончании электролиза раствор переводят, не выключая тока, в мерную колбу вместимостью 100 мл, смывают электролизер малым количеством воды, добавляют в колбу 15 мл 2,5 н. H_2SO_4 и доводят раствор водой до метки. После перемешивания раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, первую часть фильтрата выбрасывают.

Отбирают 20,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и пипеткой 2 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого, доводят водой до метки. Через 10—30 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм по холостой пробе, приготовленной из навески стали, свободной от циркония.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

АЗОТ

Реактивы и условия определения

Реактив Несслера

Величина pH 13; ε=6200; λ=400—410 нм. Определяют 0,5—5 мкг. Мешают: Fe(III), Mg(II), Mn(II), S(II).

Пример определения азота

Определение в стали реактивом Несслера

Навеску 5 г (при содержании до 0,0005 % N), 3 г (при 0,0005—0,001 % N) или 1 г (при 0,001—0,005 N) растворяют в колбе Кьелдаля в 100 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании и затем кипятят 15 мин. После охлаждения переводят раствор с 30 мл воды в дистилляционную колбу специального аппарата для определения азота (рис. 2). Добавляют к раствору несколько гранул цинка, несколько «кипелок», 100—150 мл 50 %-ного раствора едкого натра, подсоединяют колбу к аппарату и ведут дистилляцию аммиака.

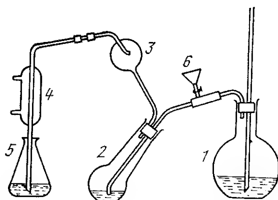


Рис. 2. Схема аппарата для отгонки аммиака при определении азота:

1—парообразователь; *2* — колба Кьельдаля; *3* — брызгоулавливатель; *4* — холодильник; *5* — коническая колба (приемник); *6* — капельная воронка

В приемник помещают 25 мл 0,01 н. раствора H_2SO_4 с 3 каплями индикатора (метилового красного), по окончании отгонки титруют избыток кислоты 0,01 н. раствором NaOH. Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами.

Для фотометрического определения к оттитрованному раствору и холостой пробе добавляют по 4 мл реактива Несслера и разбавляют водой в мерной колбе до 100 мл. Через 15 мин после перемешивания измеряют оптическую плотность при 410 нм по холостой пробе. Желтая окраска метилрот не мешает.

Стали с устойчивыми карбидами (Cr, V, W, Ti, Ta, Nb, Zr) растворяют в концентрированной H_2SO_4 с добавкой сульфатов калия и меди. Методика позволяет определять нитридный азот.

Реактивы

Дистиллированная вода как реактив должна проверяться с реактивом Несслера. Для очистки дистиллированную воду перегоняют с добавкой NaOH и нескольких гранул цинка. Первую часть погона отбрасывают.

Реактив Несслера. Растворяют 62,5 г иодида калия в стакане вместимостью 1 л в 150 мл воды; 10 мл этого раствора оставляют. К основному раствору добавляют при размешивании насыщенный раствор хлорида ртути (II) до тех пор, пока возникающий красный осадок иодида ртути (II) более не будет растворяться. Добавляют к смеси оставленные 10 мл раствора KI, при этом возникший красный осадок снова растворяется, затем по каплям добавляют насыщенный раствор $HgCl_2$ до появления следов красного осадка. К раствору прибавляют 300 мл 30%-ного раствора едкого натра, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки. Через три недели раствор сливают (без фильтрования). Хранят в склянке темного стекла под притертой пробкой, закрытой перевернутым стаканом с ватой. Есть и другие способы приготовления реактива, бывает он в продаже и в готовом виде.

БОР

Реактивы и условия определения

Хинализарин. Концентрированная H_2SO_4 (⩾90 %) или смесь концентрированной H_2SO_4 и ледяной CH_3COOH; ε=11000; λ=577÷620 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: F^-, Ti(IV) и Zr(IV), а также окислители.

Куркумин. В этаноле или метаноле. ε=180000; λ=540÷550 нм. Определяют 0,05—0,5 мкг. Дистилляция с метанолом. Мешают: Fe(III), Ti(IV), W(VI), NO_3^-.

Карминовая кислота. Концентрированная H_2SO_4; ε=7000; λ=590÷610 нм. Определяют 1—20 мкг. Мешают: F^-, NO_3^-, W(VI), V(V), Ti(IV), Zr(IV), оксалат ($C_2O_4^{2-}$).

1,1′-Диантримид. Концентрированная H_2SO_4; ε=8500; λ=620÷640 нм. Определяют 1—10 мкг. Мешают: ClO_4^-, IO_4^-, NO_2^-, NO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, F^-, PO_4^{3-}, Cu(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), V(V), окислители.

Определение BO_3^{3-} в растворе

Определение 1,1′-диантримидом

В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 5,0 мл испытуемого раствора, добавляют 10 мл раствора диантримида и 25 мл концентриро-

ванной H_2SO_4. После охлаждения доводят с концентрированной H_2SO_4 до метки и перемешивают. Горлышко колбы закрывают небольшим часовым стеклом и выдерживают ее в сушильном шкафу при 90±2 °С в течение 5 ч. По охлаждении измеряют оптическую плотность при 620 нм в кювете 1 см по холостой пробе с реактивами.

Раствор 1,1'-диантримида

Растворяют 0,1 г реактива в 200 мл концентрированной H_2SO_4.

Примеры определений бора

Определение в силикатных породах куркумином

Сплавляют 0,5 г тонко растертой пробы с 3 г карбоната натрия в платиновом тигле. После охлаждения плав помещают в 50 мл воды в стакане вместимостью 250 мл. Стакан закрывают часовым стеклом и малыми порциями добавляют 4 н. H_2SO_4 до растворения плава и достижения pH 6,0÷6,8. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, стакан и тигель смывают так, чтобы общий объем составлял ~150 мл. После встряхивания добавляют 5%-ный раствор карбоната натрия до слабощелочной реакции и разбавляют этанолом до метки. Раствор фильтруют через сухой фильтр, отбирают 400,0 мл раствора в стакан вместимостью 500 мл из несодержащего бор стекла, добавляют 100 мл воды и выпаривают до малого объема. Переводят концентрат в платиновую чашку, выпаривают досуха и прокаливают для удаления органических веществ.

После охлаждения добавляют пипеткой 5,0 мл 0,1 н. раствора HCl и перемешивают стеклянной палочкой до растворения остатка. Отбирают аликвот 1,00 мл в стакан вместимостью 250 мл из не содержащего бор стекла, добавляют 4 мл раствора куркумина и перемешивают. Выпаривают досуха на водяной бане при 55 °С и выдерживают при этой температуре еще 15 мин. После охлаждения остаток растворяют в 25,0 мл этанола, фильтруют и измеряют оптическую плотность при 540 нм по этанолу.

Раствор куркумина

Растворяют 0,04 г куркумина и 5 г щавелевой кислоты в 100 мл этанола. Раствор хранят в склянке темного стекла.

Определение в осадочных горных породах 1,1'-диантримидом

Сплавляют 0,5 г тонко растертой пробы в платиновом тигле с 1,5 г карбоната натрия. Для этого тигель ставят в холодную муфельную печь, включают нагрев и при достижении 875 °С выдерживают 1 ч при этой температуре. По охлаждении плав помещают в кварцевый стакан и растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) при размешивании. Тигель смывают 5 мл воды. Переводят раствор через боковой тубус *2* с притертой пробкой (рис. 3) в дистилляционную колбу *1*, стакан смывают несколькими миллилитрами смеси метанола с концентрированной H_2SO_4 (3 : 1). Общий объем должен составлять ~60 мл. В колбу *1* через капельную воронку *3* наливают метанол и кипятильником *4* (или через сетку на плитке) нагревают до кипения. Парами метанола реакционная смесь нагревается до 80 °С. Поток паров метанола и скорость дистилляции регулируют так, чтобы приемник — мерная колба вместимостью 100 мл, содержащая 10,0 мл 0,1 н. суспензии гидроокиси кальция, собирал дистиллят ~15 мин. После охлаждения колбу наполняют до метки и перемешивают. Отбирают 10,0 мл этого раствора в кварцевую колбу и осторожно выпаривают почти досуха. Добавляют 10 мл раствора диантримида и несколько миллиграмм гидразин-сульфата, выдерживают 5 ч при 70 °С. После охлаждения смывают концентрированной H_2SO_4 в мерную колбу вместимостью 50 мл и наполняют этой же кислотой до метки. Измеряют оптическую плотность при 635 нм по холостой пробе с реактивами.

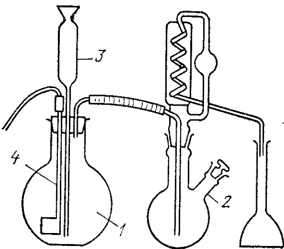


Рис. 3. Схема дистилляционного аппарата для определения бора:

1 — колба с метанолом; *2* — тубус дистилляционной колбы; *3* — капельная воронка; *4* — электрокипятильник

При определении содержания $B > 10^{-2}$% относительная ошибка составляет ~10 %.

Раствор 1,1'-диантримида

Растворяют 52 мг диантримида в 100 мл концентрированной H_2SO_4.

Определение в ураналюминиевых сплавах карминовой кислотой

Растворяют 0,5—2 г пробы в колбе с обратным холодильником в 10 мл концентрированной HCl и 15 мл воды на каждый грамм пробы. Если проба растворилась, добавляют на 1 г пробы 2 мл 30%-ной H_2O_2 и кипятят с обратным холодильником до полного разрушения избытка H_2O_2. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 25—50—100 мл (смотря по величине навески) и разбавляют водой до метки. Фильтруют раствор через сухой фильтр в полиэтиленовый стакан. Отбирают аликвот, содержащий 0,01—0,06 мг B, в мерную колбу вместимостью 25 мл. Реакция образования окрашенного соединения происходит в концентрированной H_2SO_4, поэтому аликвот должен быть объемом ⩽2 мл; если он меньше, добавляют воды до 2 мл. Добавляют 2 капли концентрированной HCl и перемешивают. Добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 при охлаждении на ледяной бане. Охлаждение необходимо, так как из горячих растворов борная кислота может улетучиваться. Колбу встряхивают, чтобы удалить газы, нагревают до 20 °С, добавляют 10 мл 0,05%-ного раствора карминовой кислоты и дают 1 ч постоять. Доводят концентрированной H_2SO_4 до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 585 нм по холостой пробе.

Анализ проводят в кварцевой посуде или сделанной из стекла без B. Определению не мешают Fe при содержании до 1 %, а также Mn, Ni, Cr, Cu, Ti и Zn при содержании до 0,05 %.

Раствор карминовой кислоты

Растворяют 0,92 г карминовой кислоты в 1 л концентрированной H_2SO_4.

Определение в алюминии карминовой кислотой

Растворяют 2 г пробы в никелевом тигле при охлаждении в смеси 10 мл 25%-ного раствора едкого натра и 20 мл воды. Если требуется, добавляют немного пероксида натрия. Под конец реакции тигель нагревают на песчаной бане до полного растворения пробы. Раствор переводят в маленький полиэтиленовый стакан и добавляют при охлаждении осторожно 40 мл H_2SO_4 (1 : 1). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и ставят на песчаную баню до полной прозрачности раствора. После этого раствор охлаждают и разбавляют водой до метки.

Отбирают микропипеткой 2,50 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 0,01%-ный раствор карминовой кислоты в концентрированной H_2SO_4 до метки. Колбу закрывают притертой пробкой, перемешивают и через несколько часов измеряют оптическую плотность при 585 нм по холостой пробе.

Так как окраска в течение 36 ч постепенно усиливается, а затем в течение 50 дней остается без изменений, рекомендуют измерять оптическую плотность через 36 ч.

Определение в алюминии 1,1′-диантримидом

Растворяют 1 г пробы в кварцевом стакане вместимостью 250 мл в 10 мл 25%-ного раствора едкого натра и 20 мл бидистиллята. Добавку раствора щелочи проводят порциями; реакционную колбу охлаждают. Если реакция протекает слабо, добавляют три раза по 0,25 г Na_2O_2, упаривают раствор при слабом нагревании до 8—10 мл, а затем до сиропообразного состояния. После охлаждения добавляют 40 мл концентрированной H_2SO_4 при размешивании. Соли растворяют при осторожном нагревании; теплый раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, охлаждают при встряхивании и разбавляют водой до метки. После перемешивания сразу же фильтруют через фильтр белая лента, не содержащий бора.

В высокую колбу с широким горлом и притертой пробкой вместимостью 50 мл отбирают 20,0 мл фильтрата (0,02 г пробы) из автоматической бюретки, защищенной от действия влаги воздуха хлоркальциевой трубкой с голубым силикагелем, добавляют 13,0 мл концентрированной H_2SO_4 сначала по каплям при размешивании, затем струйкой. Колбу охлаждают при этом в фарфоровой чашке с холодной водой. После полного охлаждения добавляют 5,0 мл раствора диантримида, колбу закрывают и раствор хорошо перемешивают. Ставят колбу в сушильный шкаф, нагретый до 70 °C на 5 ч. Измеряют оптическую плотность после охлаждения при 615 нм в кювете 2 см по концентрированной H_2SO_4.

Эта методика пригодна для определения В при его содержании от 0,0001 до 0,005 %.

Раствор диантримида

Растворяют 0,1 г 1,1′-диантримида в 200 мл концентрированной H_2SO_4 в сухой посуде, а затем переводят в сухую склянку для хранения.

Определение в титане 1,1′-диантримидом

Растворяют 0,5 г пробы в кварцевой колбе с обратным холодильником вместимостью 300 мл в смеси 30 мл воды и 5 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании. После охлаждения холодильник обмывают водой. В колбу добавляют 2 мл 30%-ной H_2O_2 и 5 мл раствора сульфата железа (III), снова закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают 10 мин; при этом появляется желтое окрашивание пероксидного соединения титана. После охлаждения холодильник обмывают и убирают. Раствор переводят в дистилляционную колбу перегонного аппарата, добавляют 20 мл метанола и ведут перегонку в кварцевый стакан вместимостью 250 мл, охлаждаемый в ледяной ванне. Дистилляционную колбу помещают в стакан вместимостью 800 мл, в котором находится ~400 мл трикрезилфосфата $[(CH_3 \cdot C_6H_4)_3PO_4]$, и подогревают. Дистилляцию ведут до прекращения отгона, ванну отставляют; по охлаждении дистилляционной колбы добавляют 50 мл метанола и снова проводят дистилляцию. Такую отгонку повторяют еще два раза. После окончания отгона дистиллят делают щелочным добавкой 1 н. раствора KOH, выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в небольшом объеме

воды и снова выпаривают досуха. После охлаждения остаток растворяют в 2 мл концентрированной H_2SO_4, добавляют 2 мл раствора диантримида и выдерживают 3 ч при 90 °C. Затем добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют концентрированной H_2SO_4 до метки и измеряют оптическую плотность при 635 нм по концентрированной H_2SO_4.

При перегонке в дистиллят не должна попасть H_2SO_4. При содержании В от 0,006 до 0,1 % дистиллят собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до метки и отбирают аликвотную часть.

Растворы

1,1′-Диантримид. Растворяют 0,40 г 1,1′-диантримида в 100 мл концентрированной H_2SO_4. Перед применением раствор разбавляют (1 : 4) концентрированной H_2SO_4.

Сульфат железа (III). Растворяют 7,5 г сульфата железа (III) в 100 мл воды с добавкой 15 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 200 мл.

Определение в кремниевых полупроводниках карминовой кислотой

К 1—5 г тонко растертой пробы в платиновую чашку (диаметром 5 см) добавляют 0,1 г маннита и 10 мл концентрированной HNO_3, нагревают до 80 °C и добавляют порциями концентрированную HF. После окончания выделения оксидов азота добавляют еще немного концентрированной HNO_3 и выпаривают, пока остаток начнет приобретать коричневую окраску. Обмывают стенки чашки 3 мл HNO_3 (1 : 1) и снова выпаривают досуха. К остатку добавляют 50 мг сульфата алюминия, 1 мл воды и нагревают до растворения солей. К охлажденному раствору добавляют 0,2 г карбоната натрия и после растворения (и выделения CO_2) проверяют щелочность раствора. Выпаривают раствор досуха и далее осторожно выпаривают до получения белого остатка. После охлаждения проточной водой добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 и растворяют в течение 10 мин (раствор А).

В перегонную колбу дистилляционного аппарата помещают 25 мл метанола и 3 капли концентрированной H_2SO_4. Нагревают колбу на водяной бане и отгоняют метанол при температуре от 60 до 100 °C, отбрасывая дистиллят. После охлаждения раствор А переводят в дистилляционную колбу с помощью 25 мл метанола. Конец форштоса дистилляционной колбы смачивают, окуная его в раствор 1 г едкого натра и 3 г глицерина в 100 мл воды. Этот раствор перед применением разбавляют водой 1 : 9. После отгона метанола колбу охлаждают, добавляют еще 10 мл метанола и снова отгоняют его.

Дистиллят выпаривают в платиновой чашке досуха и прокаливают для удаления органических примесей. После охлаждения добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4, переводят раствор с концентрированной H_2SO_4 в мерную колбу вместимостью 10 мл, добавляют 1 мл 0,05%-ного раствора карминовой кислоты в концентрированной H_2SO_4. Через 3 ч измеряют оптическую плотность при 580 нм в кювете 1 см по холостой пробе.

Градуировочный график строят для области от 1 до 10 мкг. На растворение 1 г пробы затрачивается 10 мл концентрированной HNO_3 и 6 мл концентрированной HF. Измерения обычно проводят через 3 ч, но не более чем через 6 ч.

Для определения 10^{-7}% в кремниевых полупроводниках используют

методику с куркумином после разложения навески (1—20 г) бромированием при 600—750 °C*.

Определение в цирконии и циркониевых сплавах куркумином

Растворяют 1 г пробы при нагревании в небольшой кварцевой колбе с обратным холодильником в 15 мл концентрированной H_2SO_4 с добавкой 5 г сульфата аммония. После охлаждения разбавляют до 40 мл концентрированной H_2SO_4 и переводят раствор в полиэтиленовую колбу.

Отбирают 2,50 мл этого раствора в платиновую чашку, которую помещают в бокал с холодной водой так, чтобы дно чашки было погружено в воду. Добавляют в чашку 3,0 мл раствора куркумина, перемешивают, снимают чашку с бокала и дают ей 15 мин постоять. Добавляют 10 мл HCl (3 : 1), перемешивают и пропускают раствор через разделительную колонку со скоростью 1 капля в 1 с. Чашку промывают 10 мл HCl (3 : 1) и пропускают их через колонку, затем колонку отсасывают. Обмывают чашку и колонку 20 мл воды и снова отсасывают. Наконец промывают чашку и колонку диэтиловым эфиром до получения бесцветного элюата (удаление свободного куркумина). Колонку затем обрабатывают 10 мл HCl (3 : 1) и промывают водой до удаления кислоты.

К остатку в платиновую чашку добавляют 5 мл метанола, перемешивают и сливают в колонку. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 10 мл. Колонку промывают несколькими миллилитрами метанола (извлечение комплекса B), колбу доводят метанолом до метки. Измеряют оптическую плотность при 555 нм по холостой пробе.

При содержании в циркониевых сплавах Sn получают завышенные результаты. Градуировочный график строят для области 0,01—0,15 мкг B с добавкой 2,5 мл раствора сульфата циркония (IV), приготовленного по прописи анализа из 1 г чистого циркония.

Растворы и колонка

Раствор куркумина. Растворяют 0,125 г куркумина при нагревании и размешивают в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

Разделительная колонка. Колонку высотой 10 см, диаметром 1 см из стекла без бора с короткой сливной трубкой диаметром 3 мм и пористой фарфоровой пластинкой на дне наполняют суспензированным в воде асбестом (волокнистым) слоем до 5 мм. Воду спускают, асбест сушат отсасыванием.

Определение в стали 1,1′-диантримидом

Помещают 1 г пробы в дистилляционную колбу прибора для перегонки, сделанного из кварца, добавляют 30 мл H_2SO_4 (1 : 4) и растворяют с обратным холодильником без подогревания. После растворения добавляют 5 мл 10%-ного раствора H_2O_2 и нагревают до 40—60 °C. Раствор фильтруют через фильтр синяя лента. Фильтрат содержит растворимый бор. Остаток на фильтре (содержащий нерастворимый бор) промывают H_2SO_4 (1 : 4) и сохраняют.

1. Растворимый бор. В зависимости от количества ожидаемого содержания бора отбирают аликвотную часть или весь фильтрат, который содержит $\leqslant$1 мг B, в дистилляционную колбу перегонного аппарата ($\leqslant$30 мл), добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4, 100 мл метанола через капельную воронку и проводят перегонку.

В приемник помещают 5 мл 7%-ной суспензии гидроксида кальция.

* *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определений неметаллов. М.: Химия, 1974, с. 56.

Во время перегонки малыми порциями добавляют еще 120 мл метанола. При получении 50 мл дистиллята перегонку прекращают. Содержимое приемника переводят с применением метанола в кварцевую или фарфоровую чашку. Метанол удаляют в вакуумном эксикаторе. К остатку добавляют $\leqslant$35 мл концентрированной H_2SO_4, переводят в кварцевую мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора диантримида и концентрированную H_2SO_4 до ~48 мл. Для развития окраски выдерживают 3 ч при 95 °C. После охлаждения доводят до метки концентрированной H_2SO_4 и измеряют оптическую плотность при 670 нм по концентрированной H_2SO_4.

2. Нерастворимый бор. Фильтр с остатком сушат в платиновом тигле с 0,5 г Na_2CO_3, затем добавляют еще 1 г карбоната натрия и нагревают сначала на малом пламени горелки, затем сплавляют при сильном нагревании. Плав растворяют в кварцевом стакане в 20 мл H_2SO_4 (1 : 4). Весь раствор или аликвотную часть его (содержащий $\leqslant$1 мг B в 30 мл) используют для определения нерастворимого бора, как описано выше (см. п. 1).

Определение удается при соблюдении высокой степени чистоты. Незначительные частицы пыли дают с концентрированной H_2SO_4 коричневую окраску, которая мешает определению. Во время работы вся посуда (кварцевая или платиновая) должна быть закрыта. Температура должна точно выдерживаться по прописи. Концентрированную H_2SO_4 с плотностью <1,835 г/см³ применять нельзя. Плотность кислоты (каждой новой партии) проверяют с помощью пикнометра. От резиновых шлангов при подсоединении вакуум-эксикатора следует отказаться. При расхождении параллельных определений анализ не следует принимать во внимание.

КРЕМНИЙ

Реактивы и условия определения

Образование силикомолибдатного комплекса

Раствор 0,1—0,25 н. H_2SO_4; ε=2200; λ=410 нм. Определяют 0,5—100 мкг. Мешают: GeO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, F^-, Ti(IV), Zr(IV), W(VI), Sn(II) и V(V).

Определение по образованию молибденовой сини (восстановление силикомолибдатного комплекса)

Раствор 3,2 н. H_2SO_4; ε=17100; λ=820 нм. Определяют 10—100 мкг. Мешают те же элементы, что и образованию силикомолибдатного комплекса.

Примеры определений кремния

Определение в силикатах в виде кремнемолибденовой кислоты

1. Нагревают 0,1—0,3 г пробы, которая может содержать 20—70 % SiO_2, в никелевом тигле с 10 г высушенного едкого натра. После охлаждения плав растворяют в воде с добавкой 40 мл 0,05 М раствора ЭДТА. Раствор переводят во взвешенный пластмассовый стакан и разбавляют водой до прибавки массы до 509,4 г (что соответствует 500 мл при 20 °C). Отбирают пипеткой аликвотную часть (10,0—25,0 мл) в мерную колбу вместимостью 50 мл, которая содержит 10 мл смеси 2 М раствора монохлоруксусной кислоты и 2 М раствора монохлоруксуснокислого аммония, а также 10 мл 0,2 М раствора молибдата аммония. Раствор дол-

жен иметь pH 3,0÷3,7. Мерную колбу ставят на 5—10 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 390 нм по холостой пробе.

Для получения точных результатов работы с концентрированными щелочными растворами необходимо вести в посуде из пластмассы или другого щелочеустойчивого материала. При постоянной комнатной температуре получают определения до 70 % SiO_2 с ошибкой $\pm 0,1$ %.

2. Навеску 0,25 г пробы (при содержании <15 % SiO_2), 0,125 г (при 15—30 % SiO_2) или 0,0625 г (при SiO_2>30 %) сплавляют 40 мин точно с 5,0 г буры. Особое внимание обращают на то, чтобы плав не поднимался высоко на стенки тигля. Охлажденный плав растворяют в стакане вместимостью 400 мл в 200 мл HNO_3 (1 : 9) при нагревании почти до кипения. Если раствор мутный, добавляют несколько капель 3%-ной H_2O_2 и кипятят до удаления избытка его. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают и разбавляют до метки водой.

Отбирают 10,0 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 3%-ного раствора гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) и 5 мл 12%-ного раствора молибдата аммония, перемешивают и дают стоять 1 мин; закрывают колбу и сильно встряхивают в течение 2 мин. Через 2 мин стояния добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 3), разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор центрифугируют 30 с при 3000 об/мин. Через 15 мин после добавки раствора молибдата измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Определение в силикатах в виде молибденовой сини

Сплавляют 0,1 г пробы 5 мин в никелевом (или серебряном) тигле с 1,5 г едкого натра в муфельной печи при 800—850 °С. После охлаждения плав растворяют в 20 мл воды при нагревании на водяной бане. Переводят раствор и осадок с 200 мл воды в мерную колбу вместимостью 1 л и добавляют 20 мл 2,5 н. H_2SO_4, обмывают тигель несколько раз водой. Остаток плава в тигле растворяют в 5 мл 2,5 н. H_2SO_4 и переводят в колбу. Если раствор имеет красную окраску, добавляют маленький кристаллик сульфата железа (II), разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным и без нерастворимого остатка. Параллельно проводят холостой опыт без пробы.

Отбирают пипеткой 2,00 мл раствора в сухую мерную колбу вместимостью 100 мл, которую тщательно очищают [заполнением смесью (1 : 1) концентрированных HNO_3 и H_2SO_4] и оставляют на ночь. Затем хорошо прополаскивают водой. В колбу добавляют 10—15 мл воды, 10 мл раствора молибдата аммония и через 15 мин добавляют 15 мл восстановительного раствора. Разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 812 нм не ранее чем через 12 ч по холостой пробе.

Метод обладает очень высокой чувствительностью, поэтому он мало пригоден для определения больших содержаний SiO_2.

Растворы

Молибдат аммония. Растворяют 2 г молибденовокислого аммония в 70 мл воды, добавляют 6 мл концентрированной HCl и разбавляют до 250 мл водой. Раствор хранят в посуде из аппаратного стекла; если он приобрел синюю окраску, то он не пригоден для работы.

Восстановительный раствор. Растворяют 5 г метола (р-метиламинофенол-сульфат) в 230 мл воды, в которой растворено 3 г безводного сульфата натрия, при встряхивании. После полного растворения доводят раствор до 250 мл водой и фильтруют. Для работы

смешивают 85 мл этого раствора с 50 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты и 100 мл 25%-ного раствора H_2SO_4, разбавляют до 250 мл. Раствор пригоден для применения в течение недели.

Определение в алюминиевых сплавах в виде силикомолибденовой кислоты

Растворяют 1 г пробы в никелевом тигле в 30 мл 30%-ного раствора едкого натра, который добавляют малыми порциями. При затухании реакции тигель нагревают до полного растворения. После охлаждения раствор переводят в стакан вместимостью 400 мл, который содержит 50 мл воды. Добавляют 2—3 капли 1%-ного этанольного раствора фенолфталеина и по каплям из бюретки 6 н. раствор HCl при постоянном размешивании до исчезновения розовой окраски индикатора. Добавляют еще 18,5 мл 6 н. HCl и нагревают раствор до полного растворения гидроксида алюминия. При температуре 50—60 °С добавляют к раствору при размешивании 0,05 н. раствор перманганата калия до появления розового окрашивания (для окисления мешающих элементов). Избыток $KMnO_4$ устраняют добавкой по каплям 0,05 н. раствора щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

В две конические колбы отбирают по 100,0 мл раствора. В одну колбу добавляют 8 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, во вторую — 8 мл воды (раствор сравнения). Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 420 нм.

Методика пригодна для всех сплавов алюминия при содержании кремния от 0,01 до 0,1 %.

Определение в чистом алюминии в виде силикомолибденовой кислоты

Растворяют 0,5 г пробы в никелевом тигле в 10 мл 30%-ного раствора едкого натра. По окончании реакции разбавляют водой и фильтруют через полиэтиленовую воронку в стакан вместимостью 250 мл, в котором находится 20 мл концентрированной HNO_3. Осадок промывают несколько раз горячей водой, нагревают фильтрат до кипения, затем охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают пипеткой 25,0 мл этого раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до объема ~80 мл, добавляют 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония. Раствор должен иметь pH 1±0,2. Если имеются отклонения, pH поправляют добавлением концентрированной HNO_3 или 30%-ного раствора NaOH по каплям. Измеряют оптическую плотность при 420 нм через 5 мин по холостой пробе.

Определение в силумине в виде молибденовой сини

Растворяют 0,25 г силумина в никелевом тигле в 10 мл 20%-ного раствора едкого натра сначала на холоду, затем при нагревании. Кипятят 5 мин, охлаждают и разбавляют в стакане 200 мл воды. Переводят раствор при постоянном размешивании в мерную колбу вместимостью 500 мл, в которой находится 100 мл HCl (1 : 1). Раствор охлаждают и разбавляют до метки водой.

Отбирают 10,0 мл этого раствора, добавляют 40 мл воды, 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и через 5—6 мин 2 мл восстанавливающего раствора или 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, разбавляют водой до метки и через 20 мин измеряют оптическую плотность при 680 нм по холостой пробе с реактивами.

При содержании кремния >7 % навеску растворяют в 40%-ном рас-

творе NaOH, аликвотную часть отбирают 5,0 мл. Мешают определению Ti и Bi при их содержании <0,1 %.

Восстанавливающий раствор

Растворяют 0,8 г безводного сульфита натрия в 10 мл воды, добавляют 0,160 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты и 50 мл раствора, содержащего 10 г бисульфита натрия ($NaHSO_3$), и разбавляют водой до 100 мл.

Определение в магнии в виде силикомолибденовой кислоты

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 200 мл в 15 мл концентрированной HNO_3 с добавкой 20 мл воды. Отгоняют оксиды азота кипячением, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до объема ~50 мл, добавляют 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и разбавляют водой до ~160 мл. Доводят до метки 50%-ным раствором ацетата аммония. Раствор должен иметь pH 1. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

Определение в никеле в виде молибденовой сини

Растворяют 1 г пробы при нагревании в 12 мл HNO_3 (1 : 1). После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают в два небольших стакана 10,0 мл раствора пробы и 10 мл воды (раствор сравнения). В оба стакана добавляют по 0,3 г аминосульфокислоты и 5 мл раствора молибдата аммония, устанавливают pH равным от 0,9 до 1,2 с помощью pH-метра добавкой по каплям HCl (1 : 1). Через 5 мин добавляют 2,6 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты (для маскировки избытка молибдата) и дают растворам постоять еще 5 мин. Переводят растворы в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят водой до 46—48 мл, добавляют 0,2 мл раствора хлорида олова (II) и разбавляют водой до метки. Сразу же измеряют оптическую плотность при 750 нм по раствору сравнения.

Если в пробе содержится W, добавляют 5 мл 1%-ного раствора H_3PO_4.

Растворы

Хлорид олова (II). Растворяют 1 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 мл концентрированной HCl при нагревании и разбавляют водой до 100 мл.

Молибдат аммония. Растворяют 25 г молибденовокислого аммония в смеси 500 мл воды и 25 мл концентрированного аммиака. Сохраняют в полиэтиленовой посуде.

Определение в цирконии в виде молибденовой сини

Сплавляют 0,2 г тонко растертой пробы в платиновом тигле с 2 г бисульфата калия. Плав растворяют в 40—50 мл горячей воды, которые содержат 1,5 мл концентрированной H_2SO_4. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 2—40 мкг Si (⩽10,0 мл раствора), в мерную колбу вместимостью 50 мл. Разбавляют водой до ~35 мл, кислотность раствора при этом должна составлять ~1,5 н. Добавляют 3 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и дают 10 мин постоять. Добавляют 4 мл 8 н. раствора H_2SO_4 и 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при 640 нм по холостой пробе.

Если содержание Si в пробе >0,3 %, после сплавления с бисульфатом и растворения плава может выпасть осадок SiO_2. Его отфильтровывают, озоляют в платиновом тигле, сплавляют с карбонатом натрия, выщелачивают водой, нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1) и добавляют раствор к основному фильтрату. При содержании 5—10 мг Fe(III) количество раствора молибдата увеличивают.

Определение в титане в виде молибденовой сини

Для проб с содержанием Si от 0,003 до 0,06 %. Растворяют 0,5 г пробы в полиэтиленовом стакане в смеси 40 мл воды и 5 мл HF (3 : 7). Стакан закрывают крышкой и оставляют на ночь без подогрева. Добавляют 100 мл 4%-ного раствора борной кислоты, 50 мл воды и перемешивают. Для окисления Ti(III) добавляют по каплям 3%-ный раствор перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски и избыток $KMnO_4$ (две капли). Обмывают стенки стакана, чтобы полностью смыть перманганат. Ставят стакан на кипящую водяную баню и нагревают 90 мин при перемешивании. Охлаждают до 20±2 °C, добавляют пипеткой 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, перемешивают, дают раствору стоять 10 мин, чтобы полностью развилась желтая окраска силикомолибдата. Добавляют пипеткой 5,0 мл 20%-ного раствора винной кислоты и перемешивают. Сразу же добавляют из бюретки 3 мл восстанавливающего раствора, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, перемешивают, дают 20 мин постоять и доводят водой до метки. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 820 нм по холостой пробе, которая содержит 40 мл воды, 5 мл HF (3 : 7) и все остальные реактивы по ходу анализа.

Для проб с содержанием Si от 0,16 до 1,5 %. Ход анализа соответствует приведенному выше до получения раствора в мерной колбе вместимостью 250 мл. Из колбы отбирают пипеткой 25,0 мл в полиэтиленовый стакан, добавляют 4,5 мл HF (3 : 7), 90 мл 4%-ного раствора борной кислоты, 75 мл воды и далее продолжают определение так, как описано выше.

Определению не мешают: Al<5 %, Cr<10 %, Co и Ni<2,5 %, Fe<<7,5%, Mo<10 %, V, W и Zn<5 %. Особое внимание следует обратить на температуру проведения реакции образования молибденовой сини; целесообразно пользоваться термостатом.

Восстанавливающий раствор

Растворяют в 175 мл воды 30 г дитионата натрия, 1 г безводного сульфита натрия и 0,5 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты. Разбавляют до 200 мл и фильтруют. Хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор пригоден для работы в течение не более недели.

Определение в стали в виде силикомолибденовой кислоты

Растворяют 0,2 г стали в мерной колбе вместимостью 100 мл в 20 мл 3 н. HNO_3 при умеренном нагревании, добавляют 2 мл 15%-ного раствора H_2O_2 и кипятят 3 мин. Избыток H_2O_2 окисляют добавкой по каплям 0,6%-ного раствора перманганата калия до появления розовой окраски и кипятят 10—20 с. Затем добавляют 2,0 мл 3 н. HCl, охлаждают, разбавляют до метки и отбирают два аликвота по 25,0 мл в два небольших стакана.

Раствор пробы. Добавляют в стакан 5 мл раствора молибдата аммония и через 6 мин 10 мл 2%-ного раствора фторида натрия.

Раствор сравнения. Добавляют 5 мл воды и 10 мл 2%-ного раствора фторида натрия. Через 3 мин измеряют оптическую плотность при 430 нм.

Раствор молибдата аммония. Растворяют 100 г молибдата аммония в 1 л воды. Через 24 ч раствор фильтруют.

Определение в стали и чугуне в виде молибденовой сини

Растворяют 0,25 г пробы в мерной колбе вместимостью 250 мл в 50 мл смеси кислот. Добавляют 20 мл 2,5%-ного раствора перманганата калия и кипятят 2 мин. Добавляют по каплям 15%-ной H_2O_2 до полного обесцвечивания раствора, кипятят 1 мин, охлаждают, разбавляют до метки и перемешивают. Отбирают в две мерные колбы вместимостью 100 мл по 20,0 мл раствора.

Раствор пробы. Добавляют в колбу 10 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты, 10 мл 2,5%-ного раствора молибдата аммония и 5 мл раствора сульфата железа (II), разбавляют до метки и перемешивают.

Раствор сравнения. Добавляют 10 мл 2,5%-ного раствора молибдата аммония, через 10 мин 10 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты и 5 мл раствора сульфата аммония — железа (II), разбавляют до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 640 нм.

Растворы

Смесь кислот. Смешивают с водой 36 мл концентрированной H_2SO_4 и 90 мл HNO_3 (1 : 1) и разбавляют водой до 1 л.

Сульфат аммония — железа (II). Растворяют 6 г сульфата аммония—железа (II) (соли Мора) в 100 мл воды с добавлением 0,3 мл концентрированной H_2SO_4.

Определение в ферросиликохроме в виде молибденовой сини

При содержании 10 % и выше навеску 0,1 г (при содержании 10—30 % Si), 0,05 г (при 30—50 % Si) или 0,03 г (>50 % Si) помещают в платиновый тигель, содержащий 1,5 г смеси безводных тетрабората и карбоната натрия (1 : 4), поверх навески засыпают еще 1,5 г смеси. Тигель закрывают, помещают в муфельную печь при 600—700 °С и нагревают до 950—1000 °С. Плав перемешивают и сплавляют еще в течение 10 мин. После охлаждения тигель с крышкой помещают в стакан вместимостью 400 мл с 200 мл 1,5 н. горячего раствора HCl и нагревают до растворения плава. Тигель и крышку обмывают и убирают, раствор по охлаждении переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки.

После перемешивания отбирают 5,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл 4%-ного раствора железоаммонийных квасцов, 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, 20 мл H_2SO_4 (1 : 3), содержащей 0,4 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (катализатор). Добавляют по каплям при размешивании 20 мл 5%-ного раствора тиомочевины, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 650 или 700 нм в кювете 1 см по воде.

Градуировочный график строят по раствору 1 мг/мл, отбирая его 5; 10; 15...30 мл, выпаривая растворы досуха в платиновой чашке; остаток сплавляют с 3 г смеси $Na_2B_4O_7$ с Na_2CO_3 (1 : 4) и далее обрабатывают так же, как аликвотную часть пробы.

Раствор тиомочевины

Растворяют 25 г тиомочевины в стакане вместимостью 600 мл в 150 мл горячей воды, нагревают до полного растворения. После охлаждения разбавляют водой до 500 мл. Через сутки раствор фильтруют.

Метод дифференциальной спектрофотометрии

Определение в алюминиевых сплавах и лигатурах в виде молибденовой сини

Растворяют 0,25 г сплава в 20 мл 40%-ного раствора едкого натра в никелевом тигле. По охлаждении раствор переводят в стакан, разбавляют до 200 мл водой. В мерную колбу вместимостью 500 мл наливают 100 мл HCl (1 : 1) и осторожно переводят в колбу раствор навески, по охлаждении разбавляют водой до метки.

Отбирают в мерную колбу вместимостью 100 мл аликвотную часть, содержащую 0,3—0,5 мг Si(IV), добавляют 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и через 10 мин 25 мл 5%-ного раствора сульфата железа (II), перемешивают и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 536 нм в кювете 1 см. В качестве раствора сравнения используют 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 75 мкг Si(IV) в 1 мл. Градуировочный график строят по раствору, содержащему 75 мкг и Si(IV) в 1 мл, отбирая его от 5,00 до 6,60 мл с интервалом через 0,20 мл и обрабатывая эти части как аликвотную часть пробы.

МЫШЬЯК

Реактивы и условия определения

Диэтилдитиокарбаминат серебра в пиридине. $\varepsilon=13500$; $\lambda=538$ нм. Определяют 1—10 мкг. Отгонка в виде AsH_3. Мешает Cu; отрицательное влияние Sb устраняют добавкой избытка раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Не мешают: Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат, тартрат, Ba(II), Ca(II), Al(III), Fe(III), Zn(II), Cd(II).

В виде мышьяковомолибденовой сини. Раствор 1 н. H_2SO_4; $\varepsilon=25000$; $\lambda=840$ нм (625 и 700 нм). Определяют 0,1—1,0 мкг/мл. Мешают: Ba(II), Ge(IV), Sn(II), PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, Sb(III) и Pb(II).

В виде элементного мышьяка. Сильнокислая среда; $\lambda=612$ нм. Определяют 0,5—5,0 мкг/мл. Восстановление проводится гипофосфитом натрия.

Определение AsO_4^{3-} в растворе

Определение диэтилдитиокарбаминатом серебра

Помещают исследуемый раствор в генератор мышьяковистого водорода (рис. 4) и разбавляют до объема ~40 мл водой. Добавляют 10 мл раствора хлорида олова (II) в концентрированной HCl, 5 мл раствора иодида калия (15 г в 100 мл воды) и дают 15 мин постоять. Добавляют 1 мл 2 %-ного раствора сульфата меди (катализатор) и 8 г цинковых гранул (без мышьяка), аппарат

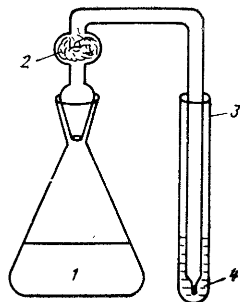


Рис. 4. Схема прибора для отгонки мышьяка в виде AsH_3:

1 — реакционная колба с испытуемым раствором, соляной кислотой и гранулами цинка; *2* — вата, пропитанная раствором ацетата свинца; *3* — пробирка-приемник; *4* — раствор диэтилдитиокарбамината серебра

герметично закрывают, газоотводную трубку опускают в пробирку с 3,0 мл раствора диэтилдитиокарбамината серебра. Через 1 ч реакцию считают законченной. Оптическую плотность измеряют при 538 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 1 см с использованием для сравнения раствора диэтилдитиокарбамината серебра.

Растворы

Диэтилдитиокарбаминат серебра. Растворяют 1 г реактива точно в 200 мл пиридина. Раствор годен для применения несколько недель при хранении в темной склянке с притертой пробкой.

Для приготовления диэтилдитиокарбамината серебра растворяют 2,25 г диэтилдитиокарбамината натрия в 100 мл воды, добавляют раствор 1,70 г нитрата серебра в 100 мл воды. Выпавший осадок диэтилдитиокарбамината серебра промывают несколько раз водой декантацией до полного удаления Ag(I), отфильтровывают с отсасыванием и сушат в вакуум-эксикаторе.

Хлорид олова (II). Растворяют 0,33 г хлорида олова (II) в 100 мл 32%-ной HCl (плотностью 1,16 г/см^3).

Ацетат свинца. Готовят 10%-ный водный раствор кристаллического ацетата свинца. Раствором смачивают рыхлый тампон из ваты, слегка отжимают и высушивают в вакууме. Ватой заполняют предохранительный шарик для улавливания сероводорода.

Примеры определений мышьяка

Определение в рудах в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5—1,0 г тонко растертой пробы в стакане при нагревании в 10 мл смеси (1 : 3) концентрированных HNO_3 и HCl. Добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и, если требуется, по каплям концентрированную HF, выпаривают до появления густых белых паров SO_3. Переводят остаток с помощью концентрированной HCl в дистилляционную колбу перегонного аппарата и доводят объем концентрированной HCl до ~50 мл. Добавляют 0,5 г гидразин-сульфата и 0,5 г бромида калия, проводят дистилляцию до тех пор, пока в дистилляционной колбе останется 1/4 первоначального объема. Содержимое колбы приобретает сиропообразное состояние. Приемником служит стакан с 10 мл 10%-ного раствора H_2O_2. К дистилляту добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток смачивают 1—2 каплями 10%-ного раствора гидроксида натрия, добавляют 25—30 мл воды и кипятят 3—5 мин. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. От этого раствора отбирают пипеткой 10,0 мл в небольшой стакан, добавляют 4 мл раствора молибдата аммония, воды до объема ~40 мл и кипятят 3—5 мин. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность при 840 нм по холостой пробе.

Раствор молибдата аммония

Смешивают 50 мл 1%-ного раствора молибдата аммония в 6 н. H_2SO_4 и 5 мл 0,15%-ного раствора гидразин-сульфата, затем разбавляют водой до 100 мл.

Определение в рудах в виде молибденовой сини

Сплавляют 0,25—1 г пробы с 5 г буры в течение 40 мин. После охлаждения помещают тигель в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 200 мл HNO_3 (1 : 9) и нагревают почти до кипения. Если раствор мутный, добавляют несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2; избыток H_2O_2 затем удаляют кипячением. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 100,0 мл раствора (50,0 мл, если содержание As >0,06 %) и 100 мл холостой пробы, приготовленной из реактивов таким же образом, в два стакана вместимостью 250 мл. Добавляют в оба стакана по 2 мл 70%-ного раствора $HClO_4$ и выпаривают до получения объема ~15 мл. Остаток HNO_3 восстанавливают добавлением по каплям в закрытый часовым стеклом стакан концентрированной муравьиной кислоты. Если выделение оксидов азота прекратилось, добавляют еще 10 мл этой кислоты. Нагревают закрытый стакан до появления паров $HClO_4$. После охлаждения добавляют 10 мл воды, 2 мл $HClO_4$, переводят раствор в коническую колбу, на стенках которой имеется метка емкости 25 мл, опускают несколько стеклянных шариков, кипятят и доводят водой до 25 мл. Добавляют 5 мл концентрированной HCl, 2 мл 15%-ного раствора иодида калия, 1 мл 40%-ного раствора хлорида олова (II) в концентрированную HCl, через 15 мин нагревают на водяной бане при 85 °С до растворения выделившихся кристаллов. Охлаждают, колбу закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в приемник, содержащий 1 мл 0,3 %-ного раствора хлорида ртути (II), 0,2 мл 6 н. H_2SO_4 и 2 мл 0,02 н. раствора перманганата калия. К раствору пробы и холостой пробе добавляют по 0,2 мл пентанола и 2 г гранулированного цинка (без As), колбы сразу же закрывают (см. рис. 4). Через 20 мин аппаратуру разъединяют, газоподводящую трубку обмывают, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 10 мл раствора молибдата аммония и нагревают 15 мин на водяной бане при 80 °С. По охлаждении доводят до метки и измеряют оптическую плотность при 840 нм, используя для сравнения раствор холостой пробы.

Раствор молибдата гидразин-сульфата аммония

Растворяют 1 г молибденовокислого аммония в 10 мл воды, добавляют 90 мл 6 н. H_2SO_4. Перед применением смешивают 2 мл этого раствора с 1 мл 0,15%-ного раствора гидразин-сульфата и 6 мл воды.

Определение в меди и никеле в виде молибденовой сини

Растворяют 10 г пробы (при содержании As до 0,0005 %) или 3—5 г (при большем содержании As) в 50 мл концентрированной HNO_3 и 20 мл концентрированной HCl (при навесках 3—5 г используют половину количества кислоты). После охлаждения добавляют 20 мл раствора хлорида железа (III) (коллектор), кипятят и разбавляют до объема ~200 мл водой. Нагревают до 60—70 °С, осаждают концентрированным аммиаком $Fe(OH)_3$, с которым осаждается также и As(V); при этом Cu(II) и Ni(II) в избытке аммиака образуют растворимый аммиачный комплекс. Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и трижды промывают водой с каплями аммиака. Осадок растворяют на фильтре в горячей концентрированной HCl и проводят переосаждение. После растворения в горячей концентрированной HCl раствор переводят в дистилляционную колбу вместимостью 750 мл, добавляют 4—5 г гидразин-сульфата, 1 г бромида калия и несколько стеклянных бусинок, не содержащих As. Колбу подсоединяют к перегонному аппарату. Через капельную воронку добавляют 200 мл концентрированной HCl и ведут перегонку. Приемником $AsCl_3$ служит коническая колба вместимостью 750 мл, содержащая 50 мл HCl (1 : 3), в которую погружают конец форштоса. После дистилляции половины объема жидкости добавляют еще 100 мл HCl (1 : 2) и продолжают дистилляцию. После отгонки 100 мл жидкости дистилляцию заканчивают.

К дистилляту добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток выдерживают при 130 °С в течение 1 ч, чтобы полностью удалить HNO_3. На каждые 0,03 мг As(V) добавляют 10 мл раствора молибдата гидразин-сульфата аммония и нагревают 15 мин на водяной бане. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят раствором молибдата гидразин-сульфата аммония до метки. Измеряют оптическую плотность при 840 (700) нм, используя для сравнения раствор холостой пробы.

Методика позволяет определять As в области от 0,0005 до 0,01 %. При фотометрировании в 100 мл раствора не должно содержаться >0,3 мг As(V). При выпаривании сухого остатка для удаления HNO_3 температура не должна превышать 140 °С.

Растворы

Хлорид железа (III). Растворяют 5 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 10 мл концентрированной HCl и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор реактива. Готовят два раствора. Первый — растворяют 2 г молибдата аммония в 100 мл 5 н. H_2SO_4; второй — 0,3 г гидразин-сульфата в 100 мл воды. Перед применением разбавляют 10 мл первого раствора до 90 мл водой, добавляют 1 мл второго раствора и разбавляют водой до 100 мл.

Определение в алюминиевой бронзе в виде молибденовой сини

Растворяют 1—2 г пробы в 20 мл концентрированной HNO_3. После отгона оксидов азота кипячением добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), разбавляют до 200—250 мл водой и проводят электролиз для удаления меди при напряжении 2,2—2,5 В и силе тока 1,5—2 А. После электролиза раствор выпаривают до паров SO_3. По охлаждении разбавляют водой, переводят в дистилляционную колбу вместимостью 750 мл. После добавки 4—5 г гидразин-сульфата и 1 г бромида калия продолжают определение, как описано выше при определении As в никеле или меди.

Определение в чистом свинце в виде молибденовой сини

Растворяют 5 г пробы в 100 мл HNO_3 (1 : 3). Раствор охлаждают и после добавления 15 мл концентрированной H_2SO_4 выпаривают сначала до выделения паров серной кислоты и затем до малого объема После охлаждения разбавляют 20 мл воды и переводят в дистилляционную колбу, которая содержит 50 мл концентрированной HCl. Добавляют 1 г гидразин-сульфата, 10 мл концентрированной HBr, 50 мл концентрированной HCl и проводят дистилляцию, как описано при определении As в никеле или меди. После отгонки 100 мл дистиллята отгонку прекращают. К дистилляту добавляют 30 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Далее ведут определение, как в меди или никеле.

Определение в селене в виде молибденовой сини

Растворяют 2 г пробы в колбе с обратным холодильником в 10—15 мл концентрированной HNO_3, затем выпаривают досуха. Растворяют образовавшиеся соли в 2—3 мл воды. Снова выпаривают досуха и остаток растворяют в 50 мл 10 н. HCl. Охлаждают раствор в смеси этанола с водой до 0 °С и пропускают через раствор при этой же температуре умеренный поток сернистого газа в течение 90 мин для восстановления селена. Температура раствора при этом не должна быть >5 °С. Через 1—2 ч отфильтровывают выделившийся элементный Se через плотный фильтр и промывают его 10 мл воды. Через фильтрат пропускают в течение 10 мин азот или сжатый воздух для удаления основного количества диоксида серы.

Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл, охлаждают до 2—3 °С, добавляют 5 мл охлажденного 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия в хлороформе и еще 5 мл хлороформа, встряхивают 1 мин. По разделении хлороформенный слой переводят в кварцевую колбу вместимостью 50 мл. Экстракцию повторяют еще три раза, применяя последний раз 1 мл хлороформа. Объединенные экстракты содержат As(III), водная фаза содержит PO_4^{3-} и SiO_3^{2-}, ее можно использовать для определения P и Si.

К экстракту в колбу добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятят 1—2 ч с обратным холодильником. Хлороформ при этом отгоняется. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток переводят водой в делительную воронку вместимостью 50 или 100 мл, объем раствора не должен превышать 20 мл. Добавляют 15 капель 30%-ного раствора H_2O_2 [окисление до As(V)] и затем экстрагируют дважды встряхиванием с 1 мл 1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и 5 мл хлороформа. Органическую фазу выбрасывают, водную выпаривают, чтобы разрушить H_2O_2. Кислый раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до pH 3÷4, переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл; объем раствора при этом не должен быть >18 мл. Добавляют 5 мл раствора молибдата гидразин-сульфата и нагревают на водяной бане 30 мин. После охлаждения разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 840 нм в кювете с толщиной слоя 4—5 см, используя для сравнения раствор холостой пробы. По этой методике определяют содержание мышьяка до 0,00002 %.

Раствор молибдата гидразин-сульфата

Растворяют 6,85 г двухводного молибдата натрия и 0,4 г гидразин-сульфата в полиэтиленовой посуде в 100 мл воды и добавляют 100 мл концентрированной H_2SO_4. Голубой раствор разбавляют 500 мл воды, охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Полученный слабокоричневый раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор годен для работы не более 4 недель.

Определение в олове в виде молибденовой сини

Растворяют 0,25 г пробы в 5—10 мл смеси концентрированной HCl и HNO_3 (3 : 1), добавляют 1 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 50 мл постоянно кипящей соляной кислоты, добавляют 3 г гидразин-сульфата и 1 г бромида калия. Переводят раствор с применением еще 50 мл той же кислоты в дистилляционную колбу перегонного аппарата. Отгоняют дистилляцией 70—80 мл жидкости, добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 30 мл раствора реактивов, оставляют на кипящей водяной бане 15 мин, с раствором реактивов переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и бидистиллятом доводят до метки. Оптическую плотность измеряют при 840 нм, используя воду в качестве раствора сравнения. По этой же методике определяют As в сурьме.

Растворы реактивов

Раствор А. Растворяют 10 г молибдата аммония в воде, добавляют 140 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 1 л.

Раствор Б. Растворяют 0,75 г гидразин-сульфата в 500 мл воды. Перед применением смешивают 100 мл раствора А с 800 мл воды и 10 мл раствора Б, разбавляют водой до 1 л.

Определение в олове в виде элементного мышьяка

Растворяют 5 г пробы в мерной колбе вместимостью 50 мл в 5 мл HCl (1 : 1) при нагревании на водяной бане при постоянном размешивании. Во время растворения добавляют несколько капель 3%-ного раствора H_2O_2. После окончания растворения добавляют HCl (1 : 1) до 10 мл, 2 мл 1%-ного раствора сульфата меди (II) и 10 мл 30%-ного раствора гипофосфита натрия ($Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$) в HCl (1 : 1). Нагревают колбу с раствором на кипящей водяной бане 25 мин. После охлаждения доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность при 470 нм по воде.

Определение в цинке, кадмии и свинце в виде молибденовой сини

Растворяют 10 г цинка или кадмия в 35 мл концентрированной HNO_3 или 10 г свинца в 45 мл HNO_3 (1 : 2). Отгоняют оксиды азота кипячением и добавляют концентрированный аммиак до начала выпадения осадка гидроксидов металлов, который растворяют добавлением по каплям концентрированной HCl. После этого добавляют еще 25 мл концентрированной HCl (при анализе свинца применяют концентрированную HNO_3). Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 5—15 мкг As(V), в делительную воронку вместимостью 100 мл и разбавляют водой, чтобы после добавления 3 мл 5 %-ного раствора молибдата натрия образовывался 1 н. раствор HCl. Проводят экстракцию арсеномолибденовой кислоты 20 с смесью бутанола и диэтилового эфира (2 : 1). Экстракцию 10 мл смеси повторяют. Экстракты объединяют в другой делительной воронке вместимостью 100 мл, промывают их двумя порциями по 10 мл 1 н. HCl. Добавляют 10 мл свежеприготовленного 0,05%-ного раствора хлорида олова (II) и встряхивают 20 с. После разделения переводят органическую фазу в мерную колбу вместимостью 25 мл и смывают воронку трижды порциями по 2—3 мл экстракционной смеси, которые тоже помещают в мерную колбу. Для удаления воды опускают в колбу несколько кристалликов безводного сульфата натрия и разбавляют колбу до метки экстракционной смесью. Через 15 мин после восстановления измеряют оптическую плотность при 840 нм в кювете 2—4 см по холостой пробе.

Оптимальные условия восстановления: 0,6—1,2 н. HCl; концентрация молибдата натрия 0,4 %; концентрация хлорида олова (II) 0,02—0,2 %. Определению 20 мкг As(III) не мешают: до 1 мг SiO_2; 0,05 мг Ge(IV); до 1 г Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II); до 0,5 г Al(III), Fe(III), Co(II), Ca(II), Ag(I), Bi(III); до 150 мг Sn(IV); до 4 мг Sb(V).

Определение в цинке и сплавах цинка в виде элементного мышьяка

Растворяют 5 г пробы в 40 мл HNO_3 (1 : 1); нагревают раствор до прекращения выделения оксидов азота. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 5,0 мл раствора в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл раствора хлорида железа (III) (коллектор), 2 г хлорида аммония и разбавляют водой до объема ~50 мл. Добавляют концентрированный аммиак до полного переведения Zn(II) в растворимый аммиачный комплекс, а Fe(III) [вместе с As(V)] выпадет в осадок. Нагревают на водяной бане 30 мин и фильтруют через фильтр белая лента. Осадок промывают водой с каплями аммиака и растворяют на фильтре в HCl (1 : 1), собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Повторяют

осаждение и фильтрование. Осадок промывают 3—4 раза водой, растворяют в 15 мл горячей HCl (1 : 1), добавляют 5 мл 30%-ного раствора гипофосфита натрия в HCl (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл 1 %-ного раствора сульфата меди (II) в HCl (1 : 1) и разбавляют до ~45—47 мл HCl (1 : 1). Выдерживают колбу 25 мин на кипящей водяной бане, после охлаждения разбавляют до метки HCl (1 : 1) и измеряют оптическую плотность при 470 нм, используя для сравнения раствор холостой пробы.

Определение в стали в виде молибденовой сини

Растворяют 0,25 г пробы в стакане вместимостью 100 мл в 10 мл 40%-ного раствора HNO_3; добавляют 80 мл 57—60%-ного раствора $HClO_4$, выпаривают раствор до появления белых паров $HClO_4$ и дают выделяться им 2 мин. После охлаждения добавляют 10 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Раствор переводят в дистилляционную колбу вместимостью 150 мл перегонного аппарата и обмывают стенки стакана 20 мл концентрированной HCl. Добавляют 1 г бромида калия, 0,3 г гидразин-сульфата и подсоединяют колбу к аппарату. Приемником служит пробирка, которая содержит 10 мл воды; пробирку помещают в стакан со льдом для охлаждения. Перегонку ведут до получения 20 мл дистиллята. После этого холодильник перегонного аппарата отсоединяют, обмывают водой и 10 мл концентрированной HNO_3, затем снова водой. Смывные воды собирают в стакан вместимостью 100 мл, туда же переводят дистиллят из приемника. Бесцветный раствор выпаривают на водяной бане досуха, затем выдерживают 30 мин в сушильном шкафу при 130 °C. После охлаждения добавляют 25 мл раствора молибдата гидразин-сульфата и нагревают на кипящей водяной бане 20 мин. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, ополаскивая стакан раствором молибдат гидразин-сульфата, и доводят, ополаскивая этим же раствором, до метки. Измеряют оптическую плотность при 840 нм по холостой пробе.

Растворы

Молибдат аммония. Растворяют 1 г молибдата аммония в 50 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 и разбавляют водой до 100 мл.

Гидразин-сульфат. Растворяют 0,15 г гидразин-сульфата в воде и разбавляют до 1 л водой.

Молибдат гидразин-сульфата. Непосредственно перед применением смешивают 10 мл раствора молибдата аммония, 10 мл раствора гидразин-сульфата с 70 мл воды и разбавляют до 100 мл.

СЕЛЕН

Реактивы и условия определения

3-3′-Диаминобензидин. Величина pH 2÷3; ε=8000; λ=420 нм. Определяют 0,1—10 мкг. Мешают: Bi(III), Cr(III), Fe(III), Te(III), Cu(II), Mo(VI), Sn(II), Ti(IV), V(V), W(VI), Zr(IV), сильные окислители и восстановители. Экстракция бензолом, толуолом, ксилолом, изоамиловым эфиром уксусной кислоты. Применяется также 3,3′-диаминобензидинтетрахлорид в тех же условиях. Не мешают: Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат, тартрат, оксалат; до 5 мг Ag(I), As(III), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Ni(II).

В виде элементного селена. Раствор 0,1 н. HCl; λ=470 нм. Восстановление хлоридом олова (II), гидразином, сульфитом, тиосульфатом натрия. Определяют 0,5—5,0 мг Se в 10 мл.

Определение Se(IV) в растворе

Определение 3,3′-диаминобензидинтетрахлоридом

В делительную воронку, содержащую 25,0 мл нейтрального испытуемого раствора, добавляют последовательно 2 мл 2,5 М раствора муравьиной кислоты, 2 мл 0,1 М раствора ЭДТА и 2 мл раствора реактива. Добавляют 7 н. раствор аммиака до установления pH 2,5 и на 45 мин ставят в темное место. Затем устанавливают pH 7 добавлением 7 н. раствора аммиака, разбавляют водой до ~50 мл, добавляют 5,00 мл толуола и встряхивают в течение 1 мин. После разделения органическую фазу отделяют и измеряют оптическую плотность при 420 нм, используя в качестве раствора сравнения толуол.

Растворы

3,3′-диаминобензилндентетрахлорид. Растворяют 0,5 г реактива в 100 мл охлажденной до 0 °C воды. Раствор применяют только свежим.

Муравьиная кислота. Раствор 2,5 М. Разбавляют 9,5 мл концентрированной муравьиной кислоты до 100 мл водой.

Аммиак. Раствор 7 н. Разбавляют 55 мл концентрированного аммиака до 100 мл водой.

Примеры определений селена

Определение в минералах 3,3′-диаминобензидином

Растворяют 1—3 г пробы сначала на холоду, затем при нагревании на песчаной бане в 25 мл концентрированной HNO_3. Если проба не растворилась полностью, добавляют еще азотную кислоту и 10—15 мл 70%-ной $HClO_4$ и осторожно нагревают до выделения паров $HClO_4$. Остаток растворяют в горячей воде, переводят в мерную колбу вместимостью 25 или 50 мл, охлаждают и разбавляют водой до метки.

Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухой стакан и отбирают аликвотную часть, содержащую 10—50 мг Se(IV), в небольшой стакан. Нейтрализуют 5%-ным раствором гидроксида натрия, добавляют 25 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и устанавливают pH 2÷3 добавлением 2—3 мл 2,5 М раствора муравьиной кислоты. Добавляют 10 мл 0,25 М раствора ЭДТА и 2—3 г винной кислоты, разбавляют водой до объема ~50 мл, добавляют 2 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора 3,3′-диаминобензидина и оставляют стоять на 3 ч. После этого устанавливают pH 6÷7 добавлением аммиака (1 : 1), переводят раствор в делительную воронку, добавляют точно 10,0 мл толуола и встряхивают 1 мин. После разделения измеряют оптическую плотность органической фазы при 420 нм по толуолу в качестве раствора сравнения.

Градуировочный график строят по стандартному образцу минерала с добавлением стандартного раствора Se(IV), проводя его через все стадии анализа.

Определение в меди в виде элементного селена

Растворяют 10 г пробы в 80 мл HNO_3 (1 : 1), отгоняют оксиды азота кипячением и нейтрализуют концентрированным аммиаком до полного перевода Cu(II) в растворимый аммичный комплекс. Слегка подкисляют HCl (1 : 1) и переводят раствор в колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до объема ~500 мл, добавляют 80 г хлорида натрия, 5 г гидразин-сульфата и нагревают в течение 2—3 ч с применением обратного холодильника. После окончания восстановления отфильтровывают выделившийся Se на фильтр синяя лента и промывают горячим 1%-ным раствором HCl. Растворяют осадок на фильтре в горячей концентрированной HNO_3 и промывают фильтр горячей водой. К охлажденному фильтрату добавляют 15 мл 10%-ного раствора гидразин-сульфата, перемешивают и оставляют на ночь.

Выделившийся Se снова отфильтровывают, промывают 15—20 мл теплой воды и растворяют в 7 мл горячей смеси кислот (10 мл концентрированной HCl и 5—6 капель концентрированной HNO_3), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 капли 2%-ного раствора сульфата меди (II), 2 мл 10%-ного раствора желатина и после перемешивания 2 мл 10%-ного раствора хлорида олова (II) в концентрированной HCl. Доводят водой до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 470 нм, используя для сравнения раствор холостой пробы. Молибден не мешает при содержании <2 %.

Определение в стали 3,3′-диаминобензидином

Растворяют 0,5—1 г пробы в 10 мл концентрированной HCl, окисляют раствор добавлением 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до объема ~5 мл (но не досуха). Остаток после охлаждения разбавляют 50 мл воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую до 100 мкг Se(IV), добавляют 0,2 мл 0,1 М раствора ЭДТА на каждый миллиграмм навески, которая находится в аликвотной части. Раствор ЭДТА должен быть в незначительном избытке. Устанавливают pH 2÷4 добавлением 7 н. раствора аммиака. Добавляют 2 мл 2,5 М раствора муравьиной кислоты и окончательно устанавливают pH 2÷3 по pH-метру или по универсальной индикаторной бумажке. Добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора 3,3′-диаминобензидина и оставляют на 30 мин. Устанавливают pH 6÷7 добавлением 7 н. раствора аммиака, переводят раствор в делительную воронку и добавляют 10 мл толуола. После экстракции измеряют оптическую плотность органической фазы при 420 нм по холостой пробе.

ТЕЛЛУР

Реактивы и условия определения

Иодид калия. Раствор 0,25—0,4 М HCl; λ=335 нм. Определяют 0,2—2,0 мкг/мл. Мешают: Bi(III), Se(IV), Cu(II), F(III).

Висмутол II. Величина pH 3,3÷4,3; ε=8000; λ=415 нм (светопоглощение реактива при 335 нм). Определяют 10—100 мкг. Мешают: Ag(I), Au(III), Hg(II), Os(VIII), Pd(II), Pt(IV), Se(IV), Th(IV), F^-, тартраты и цитраты.

Бромистоводородная кислота. λ=442 нм. Определяют 10—100 мкг. Мешают: Se(IV), Pb(II), Bi(III).

Примеры определений теллура

Определение в летучей пыли иодидом калия

Растворяют 1—2 г пробы в коническом стакане в 50—70 мл концентрированной HNO_3 на холоде, а затем при нагревании на песчаной бане.

Если растворение неполное, добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. По охлаждении стакан обмывают водой, растворяют соли и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты, чтобы полностью удалить HNO_3. После охлаждения добавляют 20—30 мл воды, 25 мл концентрированной HCl и кипятят до растворения солей. Разбавляют водой до объема ~150 мл, фильтруют через фильтр белая лента, промывают HCl (1 : 4), чтобы фильтрат составлял 250—300 мл, добавляют 20 мл 0,2 %-ного раствора селената натрия (Na_2SeO_4) и 10 мл 50 %-ного раствора гипофосфита натрия, кипятят 20—30 мин до полного выделения осадка. Оставляют на ночь, после чего фильтруют через фильтр белая лента с фильтробумажной массой и промывают HCl (1 : 9) с небольшой добавкой гидразин-сульфата. Переносят фильтр в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 20 мл концентрированной HNO_3, нагревают до появления густых белых паров серной кислоты. Если раствор окрашен в коричневый цвет вследствие наличия примесей органических веществ фильтра, осторожно добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до получения прозрачного и бесцветного раствора. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении осторожно разбавляют 50 мл воды и нейтрализуют избыток кислоты 2 н. раствором аммиака до первого появления гидроксидов. Добавляют 50 мл концентрированной HCl, разбавляют до 250 мл водой, добавляют 2—3 г гидразинсульфата и 5 мл насыщенного раствора SO_2 в ацетоне, кипятят 30 мин и оставляют на несколько часов.

Выпавший осадок Se и Te отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель G4 и промывают HCl (1 : 9), в которой растворен 1 г гидразин-сульфата в 1 л. Осадок растворяют в 30 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, поместив тигель в стакан, в котором проводилось осаждение. Тигель обмывают и вынимают, к раствору добавляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до появления белых паров серной кислоты. По охлаждении соли осторожно растворяют в нескольких миллилитрах воды, добавляют 10 мл концентрированной HBr и выпаривают до появления паров серной кислоты, добавляют 5 мл концентрированной HBr и повторяют выпаривание.

Остаток разбавляют 5—10 мл воды, нейтрализуют 4 н. раствором гидроксида натрия с использованием фенолфталеина, добавляют 5 мл 2 н. HCl и переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Пропускают через раствор умеренный ток азота в течение 5 мин, затем закрывают колбу пробкой. Перед измерением добавляют 10 мл 2 н. раствора иодида калия и разбавляют до метки водой, насыщенной азотом. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 420 нм с использованием для сравнения раствора холостой пробы.

При применении этой методики можно определять Se и в других объектах, например в рудах и шламах. Если руда нерастворима в кислотах, ее сплавляют (1—2 г пробы) с шестикратным избытком пероксида натрия в железном тигле. Плав растворяют в воде, добавляют избыток концентрированной HCl, выделяют кремниевую кислоту выпариванием с HCl. Остаток растворяют в 25 мл концентрированной HCl и 150 мл горячей воды, отфильтровывают кремниевую кислоту и промывают HCl (1 : 4) до получения 250—300 мл фильтрата, далее ведут определение, как описано выше.

Определение в сульфидных рудах висмутолом II

Растворяют 1 г пробы в коническом стакане в 7 мл концентрированной H_2SO_4, при этом нагревают сначала умеренно, затем в течение 30 мин

до кипения. Когда реакционная смесь становится прозрачной, а на краях стенок стакана осела сублимированная сера, растворение считают законченным. По охлаждении пробу разбавляют 50 мл воды и кипятят до полного растворения сульфатов.

Если в руде не много селена, ведут прямое определение Te: переводят раствор из стакана в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 1 мл HCl (1 : 1), разбавляют до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан и отбирают 25,0 мл в делительную воронку. Разбавляют водой до объема ~50 мл, добавляют 5 мл 10%-ного раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов) и 5 капель 0,1%-ного раствора тимолового синего, нейтрализуют добавлением по каплям аммиаком (1 : 1). Добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора pH 4,15, перемешивают, добавляют 3 мл 1 %-ного водного раствора висмутола II, точно 10,0 мл бензола и встряхивают 1 мин. После разделения фильтруют бензольную фазу в кювету через тампон из стеклянной ваты. Измеряют оптическую плотность при 420 нм по холостой пробе.

При высоком содержании Se и других мешающих элементов определяют до 0,001 % Te следующим образом: реакционную смесь после растворения навески и разбавления 50 мл воды фильтруют в стакан вместимостью 250 мл; фильтр промывают водой до получения 70—80 мл фильтрата. К раствору добавляют 10 мл HCl (1 : 1). Если появился осадок AgCl или TlCl, их отфильтровывают, а фильтр промывают водой. Разбавляют до 100—120 мл, нагревают до кипения и добавляют по каплям 3—4 мл 5%-ного раствора хлорида олова (II) для восстановления Te(IV) и Se(IV). Нагревают на водяной бане 3—4 ч в закрытом стакане и оставляют на ночь. Выделившиеся Se и Te отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель G4 и промывают HCl (1 : 9) с добавлением на 1 л кислоты 1 мл 5 %-ного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ водой.

Осадок в тигле растворяют в 5 мл концентрированной HBr с добавлением 3—5 капель 30%-ного раствора H_2O_2 в стакане, в котором проводилось осаждение. В тигель добавляют еще раз 5 мл концентрированной HBr и несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2, затем промывают водой. К фильтрату добавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают на песчаной бане до паров серной кислоты. По охлаждении добавляют 5 мл концентрированной HBr и несколько капель 30%-ной H_2O_2, затем повторяют выпаривание. После разбавления водой переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 10%-ного раствора ЭДТА и продолжают анализ, как описано выше.

Растворы

Ацетатный буферный раствор, pH 4,15. Растворяют 123 г безводного или 204 г трехводного ацетата натрия в горячей воде, добавляют 485 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Хлорид олова (II). Растворяют 50 г двухводного хлорида олова (II) в 40 мл HCl (1 : 1) при нагревании и разбавляют водой до 1 л.

Определение в свинце и сплавах свинца бромистоводородной кислотой

Растворяют 2 г пробы при нагревании в 20 мл смеси концентрированной HBr с бромом. Кипятят раствор 5 мин, чтобы удалить избыток брома. После охлаждения раствора до 80 °C добавляют 5 мл раствора бромида олова (II), перемешивают и оставляют на 1 ч. Осадок восстановленного Te отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель G 4 и промывают сначала промывным раствором, затем водой. Растворяют осадок в тигле в 10 мл смеси концентрированной HBr с бромом и промывают тигель водой. Раствор переводят в небольшой стакан и

выпаривают до объема ~3 мл. После охлаждения добавляют 35 мл концентрированной HBr, 5 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 440 нм по холостой пробе с реактивами.

Растворы

Смесь концентрированной HBr и брома. Смешивают 5 мл брома с 95 мл концентрированной HBr.

Бромид олова (II). Растворяют 10 г чистого олова в 50 мл концентрированной HBr. Если требуется, раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 мл.

Промывной раствор. Разбавляют 40 мл концентрированной HBr и 20 мл раствора бромида олова (II) водой до 200 мл.

Определение в чистом висмуте бромистоводородной кислотой

Растворяют 1—2,5 г пробы в 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают на водяной бане до получения сиропообразной массы. К остатку добавляют 2 мл воды и 2,5 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают на песчаной бане досуха. К остатку добавляют 20 мл концентрированной HCl и 60 мл воды, перемешивают до растворения солей; добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлорида олова (II) (восстановление до Te), нагревают до кипения и оставляют на ночь.

Добавляют еще 0,5 мл раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (для проверки полноты восстановления) и отфильтровывают осадок Te на фильтр белая лента. Фильтр с осадком промывают 4 раза водой и 8 раз 3 н. раствором HCl. Растворяют осадок Te в 10 мл хлорной воды, собирая раствор в фарфоровую чашку, и выпаривают на водяной бане почти досуха. К остатку добавляют 30 мл концентрированной HBr и 5 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и продолжают определение, как в свинце и сплавах свинца (см. выше). Определению мешают >1 мг Bi(III) и 5—10 мг Se(IV).

УГЛЕРОД

Реактив и условия определения

Азотная кислота. Определение карбидного углерода в металлах основано на реакции окисления HNO_3 с образованием коричневого окрашивания; $\lambda = 420 \div 450$ нм. Мешают: HCl и Cl_2, а также Ni(II), Co(II), Cu(II) и Mn(II). На определение влияют: концентрация применяемой HNO_3, время растворения, температура раствора, состав и свойства анализируемых проб. Параллельно проводят контрольный опыт с подобным образцом, у которого известно содержание карбидного углерода.

Примеры определений углерода

Определение в титане с применением азотной кислоты

Растворяют 1 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 20 мл H_2SO_4 (1 : 3) и 10 мл фтороборной кислоты. После растворения смывают часовое стекло и стенки стакана водой и добавляют при размешивании 5 мл HNO_3 (1 : 1). Нагревают раствор до кипения и кипятят несколько минут (недолго). После охлаждения раствор фильтруют через фильтр белая лента в мерную колбу вместимостью 50 мл, фильтр промывают

водой, доводят до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 450 нм по холостой пробе. Титан (IV) не мешает определению. Окраска устойчива ~3 ч. При различном содержании углерода можно применять одинаковое количество азотной кислоты. Методика не подходит для определения углерода в сплавах титана.

Раствор фтороборной кислоты

В полиэтиленовом сосуде охлаждают в ледяной воде 280 мл концентрированной HF и добавляют малыми порциями при постоянном размешивании 130 г борной кислоты.

Определение в сталях азотной кислотой

Раствор пробы. Растворяют 0,1 г пробы в сухой мерной пробирке в 3 мл 33%-ной HNO_3 (плотностью 1,20 г/см^3), нагревают 50 мин на кипящей водяной бане и фильтруют, если требуется. После охлаждения разбавляют до 25 мл водой и дают 30 мин постоять.

Раствор сравнения. Растворяют 0,1 г пробы в 3 мл 33%-ной HNO_3, добавляют 3%-ный раствор перманганата калия до появления устойчивого осадка и кипятят 1 мин. После этого добавляют по каплям 20%-ный раствор H_2O_2 и снова кипятят раствор. После охлаждения разбавляют водой до 25 мл.

Устанавливают температуру растворов 25 °C и измеряют оптическую плотность раствора пробы по раствору сравнения при 430 нм. Градуировочный график строят по нормальным образцам стали, обрабатывая их по прописи анализа. Измерения оптической плотности рекомендуют проводить сразу же, так как прямой свет ослабляет окраску. Методика не подходит для сталей с высоким содержанием Si и Mn, а также для легированных сталей, когда легирующие добавки окрашивают раствор.

Определение в чугунах азотной кислотой

Растворяют 0,5 г пробы в 15 мл смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 с добавкой 10 мл 33%-ной HNO_3 в мерной колбе вместимостью 50 мл при нагревании на водяной бане.

За время растворения пробы готовят приспособление для фильтрования (рис. 5). Ящик для отсоса состоит из четырех отделений, каждый из которых может отключаться. В ящик ставят конические колбы, в воронки вкладывают складчатые фильтры, включают отсос.

Как только проба растворилась, ее охлаждают под проточной водой до 20 °C. Объем в колбе доводят до метки, перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр с отсасыванием. Если фильтр опорожнился, воронку убирают, отверстие закрывают резиновой пробкой. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при 420 нм в кювете 1 см по навеске стандартного образца с известным содержанием углерода.

Концентрация смеси кислот и ее количество должно быть всегда одинаковым, так как различия могут вызвать несоответствие в измерениях оптической плотности. Применяют фильтры средней плотности одной партии, так как свойства бумаги влияют на определение. Растворение заканчивают не более чем за 10 мин, если проба за это время не полностью растворилась, добавляют 1—2

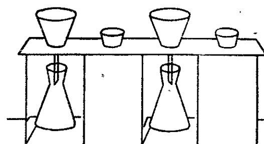


Рис. 5. Схема фильтровального ящика для определения углерода

капли концентрированной HF. При более длительном растворении окраска частично ослабевает и фильтрование затрудняется. Следует избегать действия прямого солнечного света, лучше все операции проводить при затенении.

Смесь кислот H_3PO_4 и H_2SO_4. Смешивают 150 мл концентрированной H_3PO_4 и 150 мл концентрированной H_2SO_4 с 700 мл воды.

ФОСФОР

Реактивы и условия определения

Образование фосфорованадатомолибденового комплекса. Раствор 1,7 н. $HClO_4$ или 0,2—1,5 н. HCl, HNO_3 или H_2SO_4; $\bar{\varepsilon}=2500$; $\lambda=435\div450$ нм. Определяют 20—100 мкг. Мешают: Ce(IV), Sn(IV), MnO_4^-, Fe(III).

Определение в виде молибденовой сини. Восстановление фосфорсмолибдатного комплекса гидразин-сульфатом. Раствор 0,25 н. HNO_3; $\varepsilon=4800$, $\lambda=830$ нм. Мешают: Ba(II), Bi(III), Sb(III), Sn(II). Восстановление хлоридом олова (II) 0,25 н. HNO_3; $\varepsilon=25000$, $\lambda=725$ нм. Мешают: As(III), Au(III), Ce(IV), Ge(IV), Sn(II), V(V), W(VI). Определяют 0,01—1 мкг в 10 мл раствора.

Примеры определений фосфора

Определение в рудах в виде молибденовой сини

Растворяют подходящую навеску в кислотах, выделяют SiO_2 обычным образом, фильтрат собирают в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть, содержащую 0,2 г пробы, в стакан вместимостью 400 мл, нагревают до кипения и проводят осаждение гидроксидов металлов (совместно с PO_4^{3-}) аммиаком (1 : 1), применяя незначительный избыток его. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и в стакане, в котором проводилось осаждение, растворяют в небольшом объеме HCl (1 : 1). Выпаривают раствор до объема ~10 мл. Если в пробе содержится небольшое количество железа, добавляют раствор хлорида железа (III), чтобы общее количество Fe(III) составляло ~100÷200 мг. Нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до появления осадка, который растворяют, добавляя по каплям HCl (1 : 1), и приливают еще 2 мл кислоты. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 20%-ного раствора сернистокислого натрия и нагревают до кипения, пока раствор обесцветится. После охлаждения добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и по каплям при размешивании 8 мл 5%-ного раствора молибдата аммония. Разбавляют раствор до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность через 1 мин при 660 нм по раствору холостой пробы.

Особое внимание следует обратить на отделение As(III) и Si(IV). Для их удаления при выпаривании раствора навески для обезвоживания кремниевой кислоты добавляют 1 г бромида калия и 5 мл 7,5%-ного раствора хлорида железа (II).

Определение в рудах в виде молибдено-ванадиево-фосфатного комплекса

Смачивают 0,5 г пробы 1 мл воды в платиновой чашке и разлагают медленным выпариванием с 4 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл концентрированной HF. Остаток нагревают до 250 °С. После охлаждения измельчают сухой остаток сплюснутой стеклянной палочкой и

снова выпаривают с 2 мл концентрированной HF. Нагревают до 250 °С, растворяют остаток в 4 мл концентрированной HNO_3, выпаривают досуха и прогревают после этого еще 30 мин. После смачивания водой растворяют в 4 мл концентрированной HNO_3, переводят раствор в небольшой стакан, разбавляют 25 мл воды и нагревают на водяной бане до полного растворения солей. Если проба содержит заметные количества Ti, то раствор может оказаться мутным. Раствор кипятят несколько минут и отфильтровывают осадок $TiO(OH)_2$. Фильтрат и промывные воды (с несколькими каплями концентрированной HNO_3) собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Сухой пипеткой отбирают 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,5 мл раствора метаванадата аммония, 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, разбавляют до метки, перемешивают и оставляют на 30 мин. Измеряют оптическую плотность при 460 нм по раствору холостой пробы.

Для приготовления холостой пробы берут соответствующие количества HNO_3, HF, выпаривают досуха, добавляют растворы ванадата и молибдата аммония, переводят в мерную колбу 50 мл и доводят до метки. Для получения поправки на собственную окраску отбирают 25,0 мл раствора пробы в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки и проводят измерения.

Раствор ванадата аммония

Растворяют 2,5 г метаванадиевокислого аммония в 500 мл горячей воды, охлаждают, добавляют 20 мл концентрированной HNO_3. Через сутки раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Определение в рудах в виде молибдено-ванадиево-фосфорного комплекса после сплавления с тетраборатом натрия

Сплавляют 0,25—1 г пробы 40 мин точно с 5 г буры. После охлаждения плав растворяют в стакане вместимостью 400 мл в 200 мл HNO_3 (1 : 9) и нагревают почти до кипения. Если раствор мутный, добавляют несколько капель 30%-ной H_2O_2, избыток H_2O_2 удаляют кипячением. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 50,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл HNO_3 (1 : 1), 25 мл 3%-ного раствора фторида натрия, 5 мл 12%-ного раствора молибдата аммония и разбавляют водой до метки. Отбирают 50,0 мл этого раствора в стакан, добавляют 0,25 мл ванадата аммония и через 6 мин измеряют оптическую плотность при 460 нм по холостой пробе.

Раствор ванадата аммония

Растворяют 12,5 г ванадата аммония в 350 мл воды, добавляют 100 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют водой до 500 мл.

Определение в магнезите в виде молибденовой сини

Смачивают водой 1 г пробы, которая содержит $\leqslant 2\ \%$ Fe_2O_3, и растворяют при нагревании в 15 мл концентрированной HCl, затем выпаривают раствор досуха. После охлаждения к остатку добавляют 5 мл концентрированной HCl и 50 мл воды, закрывают стакан и кипятят раствор. После растворения солей раствор фильтруют, фильтр промывают HCl (1 : 39), фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть, содержащую ~150 мкг P_2O_5, в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл 2%-ного раствора гидроксиламина солянокислого и перемешивают.

Добавляют 5 капель раствора индикатора хинальдин-рот (область перехода окраски при pH 1,0÷2,0) и аммиак (1 : 6) до появления красной окраски. Затем добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и 8 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, доводят до метки водой и после перемешивания измеряют оптическую плотность при 660 нм по холостой пробе.

Для определения фосфора в известняке 0,2—2,0 г пробы растворяют в 40 мл 30%-ной $HClO_4$; при анализе богатых фосфором руд для растворения навески применяют концентрированную HNO_3 и 70%-ную $HClO_4$; силикаты растворяют в HF с $HClO_4$.

Определение в хроме, хромтитановых, хромциркониевых, хромванадиевых сплавах в виде молибденовой сини

Сплавляют в железном тигле 0,5 г пробы с 5—6 г пероксида натрия при 700—800 °C. После охлаждения плав растворяют в 100—150 мл воды, обмывают и удаляют тигель, содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухой стакан, отбирают 100,0 мл фильтрата в стакан вместимостью 400 мл. Раствор кипятят 25—30 мин для полного разрушения пероксида. После охлаждения нейтрализуют раствор добавкой концентрированной HNO_3 по бумажке конго красный, добавляют 10 мл раствора нитрата железа (III) и концентрированный аммиак до полного осаждения гидроксидов металлов [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $MnO(OH)_2$], при этом CrO_4^{2-} остается в растворе. Нагревают раствор до кипения и кипятят 1 мин, после отстаивания фильтруют через фильтр белая лента и промывают 5—6 раз горячим аммиаком (1 : 100). Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, растворяют в 20 мл горячей HNO_3 (1 : 3) и промывают фильтр на стенке стакана 5—6 раз горячей водой. Раствор выпаривают до объема ~30 мл, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют до метки.

Отбирают 2,0—3,0 мл раствора в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл 4%-ного раствора молибдата аммония и хорошо перемешивают. Добавляют 4 мл эфира и встряхивают 20—30 с. После разделения к верхней органической фазе добавляют 1 мл раствора хлорида олова (II) и перемешивают. При этом желтый слой эфира окрашивается в синий цвет. Дают фазам разделиться, спускают водную фазу, измеряют оптическую плотность органической фазы в закрытой кювете при 690 нм по холостой пробе.

Растворы

Нитрат железа (III). Растворяют 45 г нитрата железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 100 мл воды с добавкой 10 мл HNO_3 (1 : 1), фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Молибдат аммония. Растворяют 7,5 г молибдата аммония в 50 мл воды и добавляют при непрерывном размешивании 50 мл HNO_3 (1 : 1). Перед применением необходимую часть раствора разбавляют водой (1 : 1). Если в растворе появился желтый осадок, то раствор более не пригоден к работе.

Хлорид олова (II). Растворяют 2 г хлорида олова (или 1,25 г олова) при умеренном нагревании в 45 мл HCl (2 : 1), охлаждают и разбавляют водой до 100 мл. Перед применением раствор разбавляют водой (1 : 1).

Определение в меди и никеле в виде молибдено-фосфорной кислоты

Растворяют 3—5 г пробы в 20—35 мл HNO_3 (3 : 2). После растворения добавляют 70 мл воды и нейтрализуют аммиаком до pH 1,5. Переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл, разбавляют до 100 мл, добавляют 7 мл 4%-ного раствора молибдата аммония и дают 10 мин стоять. Добавляют 5 мл бутанола и 10 мл HNO_3 (1 : 1) и хорошо встряхивают.

Параллельно проводят холостую пробу. Для этого выпаривают на водяной бане досуха те же количества растворов, которые применялись для растворения пробы, добавляют 50 мл воды и такое же количество аммиака, 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина, HNO_3 (1 : 2) до обесцвечивания и избыток 0,5 мл, далее ведут обработку так же, как и раствора пробы.

К раствору в делительной воронке добавляют 10 мл смеси бутанола и хлороформа (1 : 3) и осторожно перемешивают. После разделения спускают органическую фазу, а экстракцию повторяют с 5 мл экстракционной смеси. Объединенные экстракты переводят в делительную воронку, добавляют 50 мл промывного раствора, перемешивают, после разделения переводят органическую фазу в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят бутанолом до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора и холостой пробы по воде при 430 нм.

При нейтрализации аммиаком pH 1,5 устанавливают по метиловому фиолетовому. При pH 1,5 он окрашен в фиолетовый цвет, при меньшем pH — в зеленый, при большем — в голубой.

Для построения градуировочного графика отбирают 10 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг P в 1 мл, разбавляют до 50 мл водой, добавляют 7 мл 40%-ного раствора молибдата аммония и 2 мл HNO_3 (1 : 2). Через 10 мин добавляют еще 10 мл HNO_3 (1 : 2) и проводят экстракцию 25 мл бутанола, затем по 10 мл бутанола до получения бесцветного экстракта. Объединенные экстракты промывают промывным раствором и разбавляют бутанолом в мерной колбе до 100 мл. От этого раствора, содержащего 0,01 мг P в 1 мл, отбирают от 0,005 до 0,1 мг P в мерные колбы вместимостью 25 мл и разбавляют их бутанолом до метки.

Промывной раствор

Смешивают 12 мл концентрированной HNO_3, 50 мл воды и 3 мл 5%-ного раствора молибдата аммония.

Определение в силумине в виде молибденовой сини

Переводят 1 г мелкой стружки в колбу *2* для растворения (рис. 6) и добавляют 5 мл воды. Колбу присоединяют к прибору и пропускают через него 10—15 мин двуоксид углерода (через трубку *1*). В капельную воронку *3* заливают 25 мл HCl (1 : 1), останавливают ток CO_2, подсоединяют абсорбционный сосуд-приемник *5*, наполненный насыщенной бромной водой, и осторожно из воронки добавляют несколько капель HCl (1 : 1) в колбу для растворения. Дальше добавляют кислоту, смотря по тому, как растворяется проба. Если бромная вода в абсорбционном сосуде частично обесцветилась, ее сливают в коническую колбу, а в сосуд наливают свежую порцию бромной воды. В общей сложности ее применяют 35—40 мл. После окончания растворения пропускают CO_2 еще 10—15 мин, чтобы полностью перегнать остатки фосфина. Полученную в приемнике бромную воду кипятят в конической колбе до полного обесцвечивания, добавляют небольшой кристаллик сульфита натрия и кипятят еще раз 3 мин. После охлаждения переводят содержимое в делительную воронку вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 40 мл, добавляют 2 мл 1 н. H_2SO_4, 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают, добавляют 50 мл бутанола и экстрагируют возникший молибдатофосфат встряхиванием. После разделения водную

фазу спускают, а бензольную промывают два раза по 40 мл 0,5 н. H_2SO_4. Органический слой переводят в другую делительную воронку, которая содержит 40 мл 1 н. H_2SO_4 и 0,5 мл 1%-ного раствора хлорида олова (II). Первую воронку смывают небольшой порцией бутанола. Встряхивают 2—3 мин, после разделения водную фазу переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, воронку смывают бутанолом и разбавляют раствор в колбе бутанолом до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность при 720 нм по бутанолу.

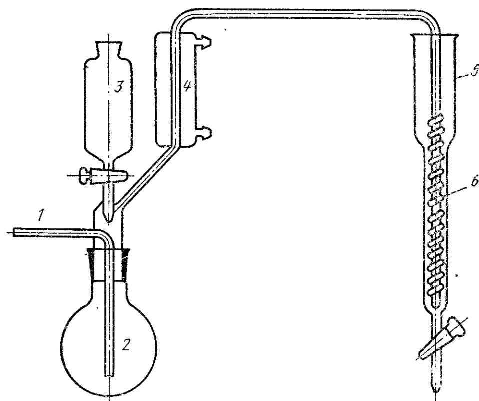


Рис. 6. Схема прибора для определения фосфора в алюминиевых сплавах:

1 — трубка, подводящая CO_2; 2 — колба на шлифах для растворения вместимостью 100 мл; 3 — капельная воронка; 4 — холодильник; 5 — абсорбционный сосуд-приемник; 6 — газоподводящая трубка со спиралью на внешней поверхности

Этой методикой можно определять фосфор и в других сплавах алюминия, а также в алюминии; в этом случае навеску растворяют при нагревании. Мешающее влияние Si не установлено. При построении градуировочного графика в качестве холостого применяют раствор, приготовленный из растворов реактивов, без добавки раствора фосфора (PO_4^{3-}).

Раствор молибдата аммония

Смешивают 100 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония со 100 мл 10 н. раствора H_2SO_4.

Определение в титане в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5 г пробы в платиновом тигле в 3 мл концентрированной HNO_3. Добавляют 5—6 капель концентрированной HF, открывают тигель и нагревают на песчаной бане до появления паров. Дают выделяться парам 3—4 мин и снимают тигель для охлаждения. Содержимое тигля переводят с применением 7 мл H_2SO_4 (1 : 6) в стакан вместимостью 250 мл. Если требуется, тигель еще раз нагревают, чтобы убедиться, что все растворилось. Тигель и крышку смывают в стакан. Раствор может замутиться вследствие частичного гидролиза солей титана, но это не оказывает вредного влияния, так как раствор будет фильтроваться. Стакан накрывают часовым стеклом, и раствор нагревают до кипения. Из пипетки добавляют 1,5 мл 3%-ного раствора перманганата калия (для окисления до PO_4^{3-}), кипятят 2 мин и затем добавляют 1,5 мл 3%-ного раствора нитрита натрия. Кипятят еще 45 с (для восстановления избытка $KMnO_4$) и дают стакану остыть. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2 г фторида натрия, разбавляют содержимое колбы до метки водой и перемешивают до полного растворения фторида. Если раствор мутный, его фильтруют.

Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора реагента и перемешивают. Нагревают колбу точно 3 мин на водяной бане. Охлаждают, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность раствора при 650 нм по воде. Чтобы избежать потерь фосфора в виде PH_3 во время растворения пробы, необходимо его подавать в смеси HNO_3 и HF.

Растворы

Фторид натрия. Растворяют 3 г фторида натрия и 0,2 г хлорида олова (II) в 100 мл воды. Раствор неустойчив при хранении, его готовят каждый день.

Молибдат аммония. Готовят 8%-ный водный раствор.

Раствор реагента. Перед применением смешивают 20 мл раствора молибдата аммония и 80 мл раствора фторида натрия.

Определение в стали в виде молибдено-ванадиево-фосфорной кислоты

Растворяют 1 г пробы в мерной колбе вместимостью 100 мл в 20 мл HNO_3 (1 : 1) и отгоняют оксиды азота кипячением. Окисляют раствор (до PO_4^{3-}) добавкой 10 мл 1%-ного раствора перманганата калия и снова нагревают до кипения. Избыток $KMnO_4$ устраняют добавкой по каплям 6%-ного раствора сернистой кислоты до обесцвечивания. Кипятят раствор еще раз недолго. После охлаждения добавляют 30 мл 3%-ного раствора фторида натрия, 10 мл раствора молибдата аммония, доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают 50,0 мл раствора в стакан (холостая проба). В колбу к оставшемуся раствору добавляют точно 0,5 мл раствора ванадата аммония и перемешивают. Подготовленные растворы фотометрируют через 2—3 мин при температуре 20—25 °С при 430 нм.

Ошибки методики зависят в большой степени от концентрации кислоты: если концентрация понизилась от сильного и продолжительного кипячения, результат будет заниженным. Методика не подходит для анализа вольфрамовых и ванадиевых сталей.

Растворы

Молибдат аммония. Растворяют 120 г молибдата аммония в воде в мерной колбе вместимостью 1 л, добавляют 5 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до метки.

Ванадат аммония. Размешивают 12,5 г ванадата аммония в 350 мл воды в мерной колбе вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до метки водой.

Определение в сталях в виде молибденовой сини

Углеродистые и низколегированные стали. Растворяют 0,2 г пробы в мерной колбе вместимостью 100 мл в 10 мл HNO_3 (1 : 1). По оконча-

нии реакции отгоняют оксиды азота кипячением, добавляют 5 мл 3%-ного раствора перманганата калия и недолго кипятят. Избыток $KMnO_4$ устраняют добавкой по каплям 6%-ной сернистой кислоты. Нагревают до кипения, недолго кипятят (для удаления избытка SO_2) и после охлаждения разбавляют водой до метки (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают 20,0 мл основного раствора, добавляют 4 мл 8%-ного раствора молибдата аммония и 16 мл восстановительного раствора А.

Раствор сравнения. Отбирают 20,0 мл основного раствора, добавляют 4 мл 8%-ного раствора молибдата аммония и 16 мл 2,4%-ного раствора фторида натрия.

Растворы кипятят 3 мин, охлаждают до 20—25 °С и измеряют оптическую плотность при 830 нм одного по другому.

Легированные стали. Растворяют 0,2 г пробы в 10 мл царской водки, добавляют 5 мл 4 н. H_2SO_4 и нагревают раствор до появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 6 мл HNO_3 (1 : 1) и 6 мл воды, нагревают до растворения солей. Добавляют по каплям 3%-ный раствор перманганата калия до прекращения образования коричневого осадка $MnO(OH)_2$. Этот осадок растворяют добавкой по каплям насыщенного раствора сернистой кислоты. Раствор кипятят 1 мин и после охлаждения разбавляют в мерной колбе водой до 100 мл (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают 20,0 мл основного раствора, добавляют 4 мл 8%-ного раствора молибдата аммония, 16 мл восстановительного раствора Б, кипятят 3 мин и охлаждают до 20—25 °С.

Раствор сравнения. Отбирают 20,0 мл основного раствора, добавляют 4 мл 8%-ного раствора молибдата аммония и 16 мл 2,4%-ного раствора фторида натрия.

Растворы фотометрируют один по другому при 830 нм. Конечный раствор не доводится до точного объема, поэтому все растворы в него вводятся после точного отмеривания. Время кипячения 3 мин следует выдерживать. Раствор фторида натрия и восстановительный раствор всегда применяют свежеприготовленными. Методика позволяет определять содержание фосфора за 10—15 мин с ошибкой до ±0,003 %.

Растворы

Восстановительный раствор А. Растворяют 12 г фторида натрия и 0,5 г хлорида олова (II) в 500 мл воды.

Восстановительный раствор Б. Растворяют 12 г фторида натрия и 1 г хлорида олова (II) в 500 мл воды.

Определение в высоколегированных сталях (до 18 % Cr, 8 % Ni) в виде молибденовой сини

Растворяют 1 г стали в закрытом стакане вместимостью 400 мл в 15 мл 70 %-ной $HClO_4$ и 10 мл HCl (1 : 1). После растворения объем упаривают до ~5 мл, по охлаждении разбавляют водой до 70 мл и недолго кипятят. Добавляют 15 мл 15 %-ного раствора сульфита натрия, кипятят и фильтруют через фильтр белая лента в мерную колбу вместимостью 500 мл. Фильтр промывают горячей водой, после охлаждения раствор разбавляют водой до метки (основной раствор).

Раствор пробы. Отбирают 25,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, 5 мл $HClO_4$ (2 : 7), 2 мл раствора молибдата аммония, 5 мл раствора гидрохинона и 1,5 мл раствора хлорида олова (II).

Раствор сравнения. Отбирают 25,0 мл основного раствора

в мерную колбу вместимостью 50 мл, 5 мл $HClO_4$ (2 : 7), 5 мл раствора гидрохинона и 1,5 мл раствора хлорида олова (II).

Оба раствора через 5 мин разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность через 5—6 мин одного раствора по другому при 830 нм. Все растворы добавляют в точно отмеренных количествах и в той последовательности, как указано в ходе анализа.

Растворы

Хлорид олова (II). Растворяют 7,5 г хлорида олова (II) в 32 мл концентрированной HCl при нагревании. После охлаждения разбавляют водой до 500 мл.

Молибдат аммония. Растворяют 100 г молибдата аммония в горячей воде и охлаждают. Добавляют 150 мл концентрированной H_2SO_4 и после охлаждения разбавляют водой до 1 л.

Гидрохинон. Растворяют 10 г гидрохинона в 1 л воды, к которой добавлено 2 мл H_2SO_4 (1 : 1).

Определение в ферромарганце в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 30 мл HNO_3 (1 : 1). По окончании растворения добавляют 5 мл 4 %-ного раствора перманганата калия и коротко кипятят. Избыток $KMnO_4$ восстанавливают добавкой по каплям раствора сульфита натрия. Кипятят снова раствор для отгона оксидов азота, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки и перемешивают (основной раствор).

Отбирают 10,0 мл основного раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл воды и 2 мл раствора сульфата аммония — железа (II) и аммиак (1 : 1) до появления мути гидроксидов. Осадок растворяют добавкой по каплям 10 %-ной HCl, добавляют еще 2 мл HCl, 6 мл раствора сульфита натрия и кипятят 1 мин. К горячему раствору добавляют еще 7 мл HCl, охлаждают раствор, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют по каплям 4 мл раствора молибдата аммония, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность при 830 нм по холостой пробе, которая приготовлена из 10,0 мл основного раствора, обработанного таким же образом, но без добавки раствора молибдата аммония.

Растворы

Сульфит натрия. Растворяют 200 г безводного сульфита натрия в 500 мл воды при нагревании до 60 °С, фильтруют и разбавляют раствор водой до 1 л.

Молибдат аммония. Растворяют 25 г молибдата аммония в 450 мл воды при 40 °С, фильтруют и разбавляют водой до 500 мл.

Сульфат аммония — железа (II). Растворяют 364 г соли Мора в 400 мл воды с добавкой 15 мл концентрированной HCl при нагревании, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Раствор 10 %-ной HCl. Разбавляют 315 мл концентрированной HCl до 1 л водой.

Определение в ферросилиции в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5 г пробы в платиновой чашке в 15 мл концентрированной HNO_3 и в требуемом количестве концентрированной HF. После окончания реакции и охлаждения добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают раствор до появления паров SO_3. По охлаждении обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают до паров SO_3. К охлажденному раствору добавляют 5 мл HNO_3 (1 : 1) и 20 мл воды,

нагревают до полного растворения солей. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и промывают фильтр водой. Добавляют к раствору 5—6 мл 4 %-ного раствора перманганата калия и недолго кипятят. Устраняют избыток $KMnO_4$ добавкой по каплям раствора сульфита натрия (см. выше), кипятят в течение непродолжительного времени, после охлаждения разбавляют водой до метки (основной раствор).

Отбирают 25,0 мл основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора нитрата железа (II) и аммиак (1 : 1) до появления первой мути гидроксидов, которую растворяют добавкой по каплям HCl (1 : 1). Добавляют 2 мл 2 %-ного раствора гидроксиламина солянокислого и кипятят 1 мин. После охлаждения добавляют 7 мл HCl (1 : 1) и 4 мл 5 %-ного раствора молибдата аммония, далее ведут определение так же, как в ферромарганце.

Определение в силикомарганце в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5 г пробы в платиновой чашке в концентрированной HF и HNO_3 (1 : 1). Затем добавляют 4 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3. По охлаждении добавляют HNO_3 (1 : 1) и нагревают до растворения солей. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 4 мл 4 %-ного раствора перманганата калия и кипятят. Избыток $KMnO_4$ устраняют добавкой по каплям раствора сульфита натрия. Отгоняют кипячением оксиды азота (и SO_2) и охлаждают. Разбавляют до метки водой и далее ведут определение так же, как в ферромарганце.

Определение в феррохроме в виде молибденовой сини

Растворяют 0,5 г пробы в стакане вместимостью 250 мл в 25—30 мл, насыщенной бромом, концентрированной HCl. После растворения добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают почти досуха. Добавляют 20 мл концентрированной HCl, упаривают до 5—6 мл, добавляют 50—60 мл горячей воды, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 25 %-ного раствора едкого натра. Кипятят 1 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки, фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан.

Отбирают 20,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 1 мл 1 %-ного раствора фторида аммония, 2—3 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют 10 %-ной HCl. Добавляют 3,5 мл раствора сульфата аммония — железа (II), 10 мл 10 %-ной HCl и при постоянном размешивании 4 мл 8 %-ного раствора молибдата аммония. Переводят синий раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность при 830 нм по холостой пробе, которая приготовлена из аликвотной части основного раствора без добавки раствора молибдата аммония.

Растворы

Сульфат аммония — железа(II). Растворяют 400 г соли Мора в 1 л воды с добавкой 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и фильтруют.

10 %-ная HCl. Разбавляют 315 концентрированной HCl водой до 1 л.

Определение в ферротитане в виде молибденовой сини

Сплавляют 0,25 г пробы в платиновом тигле с 10 г смеси карбонатов натрия и калия (1 : 1). Плав выщелачивают в воде, недолго кипятят, после охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью

100 мл и разбавляют до метки. После перемешивания раствор фильтруют.

Отбирают 10,0 мл фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл раствора сульфата аммония — железа (II), нейтрализуют добавкой по каплям 10 %-ной HCl и добавляют избыток ее 2 мл. Разбавляют раствор горячей водой, добавляют 10 мл 20 %-ного раствора сульфита натрия и кипятят, далее ведут определение так же, как в ферромарганце.

Раствор сульфата аммония — железа (II)

Растворяют 350 г соли Мора в 400 мл воды с добавкой 15 мл концентрированной HCl при нагревании. Раствор фильтруют и разбавляют до 1 л водой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.

Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.

Dragmirecký A., Mayer V., Michal J., Řeřicha K. Photometrische Analyse anorganischer Roh und Werkstffe, Leipzig: VEB, 1968. 364 S.

Барковский В. Ф., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектрофотометрический метод. М.: Химия, 1969. 168 с.

Марченко З. Фотометрическое определение металлов: Пер. с польск. М.: Мир, 1971. 501 с.

Булатов В. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 345 с.

Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 432 с.

Харламов И. П. Спектрофотометрический анализ в черной металлургии. М.: Металлургия, 1980. 208 с.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1979. 480 с.

Справочник химика. 2-е изд. Т. IV. Аналитическая химия, спектральный анализ, показатели преломления. М. — Л.: Химия, 1965. 920 с.

Глава 3

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

СПОСОБЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

Прямое титрование. Многие ионы металлов титруют комплексоном III в щелочной среде с применением соответствующих металл-индикаторов. Чаще всего для этого применяют аммиачные буферные смеси (pH 8÷÷10) или растворы щелочей (pH 12). Для предупреждения выпадения гидратов оксидов металлов (которые не подлежат титрованию) до-

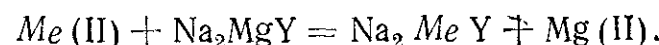
бавляют вспомогательные вещества — комплексообразователи (тартраты, цитраты и т. п.). Раствор должен обладать достаточной буферной емкостью, чтобы его pH не изменялся от освобождающихся при титровании ионов H(I). Прямым титрованием определяют ионы: Ba(II), Ca(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sr(II), Zn(II), Fe(III), Th(IV), Ga(IV), TiO_2^{2+} и др. Конец титрования определяют по изменению окраски индикатора.

Обратное титрование. Когда прямое титрование по тем или иным причинам невозможно, применяют обратное титрование. Для этого к анализируемому раствору добавляют в избытке точно отмеренный объем стандартного раствора комплексона III, затем оттитровывают его избыток стандартным раствором хлорида (или сульфата) цинка, магния или определяемого катиона в присутствии соответствующего металл-индикатора.

Методом обратного титрования определяют катионы, для прямого титрования которых нет подходящих индикаторов. Определяют также содержание катионов в нерастворимых в воде осадках [Ca(II) в $CaCO_3$, Mg(II) в $MgNH_4PO_4$, Pb(II) в $PbSO_4$].

Заместительное титрование. Некоторые катионы не могут определяться прямым титрованием, поскольку отсутствует подходящий индикатор, а иногда катион при pH, соответствующем титрованию, подвергается гидролизу.

Метод титрования заместителя основан на том, что ионы Mg(II) дают с комплексоном менее устойчивое комплексное соединение, чем многие другие ионы. Поэтому при смешивании раствора определяемого катиона с раствором магниевого комплекса комплексона III происходит реакция двойного обмена. Например:



$$Me\,(II) + Na_2MgY = Na_2\,Me\,Y + Mg\,(II).$$

Поскольку ионы *Me*(II) образуют с комплексоном III более устойчивое комплексное соединение, чем ион Mg(II), то высвободившийся в эквивалентном количестве магний оттитровывают раствором комплексона III, как обычно с соответствующим индикатором. Расход раствора комплексона III, затраченный на титрование иона Mg(II), соответствует количеству определяемого иона, как и при прямом титровании.

Непрямое титрование. Для непрямого титрования используют различные способы:

1. Титруют избыток осаждающего катиона, например при определении сульфатов. После осаждения сульфата в виде $BaSO_4$ раствором хлорида бария известной концентрации титруют избыток Ba(II), не вступивший в реакцию, раствором комплексона III.

2. Титруют избыток комплексообразующего катиона, например при определении цианида. При этом к раствору цианида добавляют избыток стандартного раствора соли Ni(II); образуется устойчивый комплекс тетрацианоникколята $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Избыток не вступившего в реакцию Ni(II) титруют раствором комплексона III.

3. Определяют попутный катион, полученный из осадка определяемого компонента. Примером является определение натрия, который осаждают в виде натрий-цинк-уранил-ацетата. После отфильтровывания и растворения осадка титруют комплексоном III эквивалентное количество цинка.

4. Титруют попутный катион после комплексования определяемого компонента. Примером является определение серебра. Избытком калия тетрацианоникколята (II) связывают серебро, затем добавляют избыток раствора комплексона III для комплексования освободившегося никеля и титруют его стандартным раствором соли цинка.

ТИТРОВАНИЕ КАТИОНОВ

АЛЮМИНИЙ

Индикаторы и условия определения

Ализарин. Обратное титрование раствором соли Cu(II). Величина pH 5÷6; 50—60 °C. Переход окраски от желто-коричневой к синей.

Бензидин. Обратное титрование раствором соли Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 5÷6,7. Переход от бесцветного к синему окрашиванию.

Гематоксилин. Ацетатный буфер; величина pH 5; 80—100 °C. Переход окраски от пурпурной к желтой.

Обратное титрование избытка ЭДТА раствором соли Al(III). Ацетатный буфер (CH_3COONH_4); величина pH 6; 70—100 °C. Переход окраски от желтой к пурпурной.

Дитизон. Обратное титрование раствором соли Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 4÷5; 90 °C, 50 % этанола. Переход окраски от фиолетово-коричневой к красной. Мешают: Cu(II), Zn(II), Cd(II), In(III), Pb(II), РЗЭ, Ti(IV), V(V), Fe(III), Co(II), Ni(II), Th(IV), Hg(II), Ag(I), Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII), Mo(VI), персульфат, периодат и нитрит.

Дифенилкарбазон+о-фенантролин. Обратное титрование раствором соли Hg(II). Гексаметилентетрамин (уротропин); величина pH 3÷6. Переход от бесцветного к фиолетовому окрашиванию.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование раствором соли Zn(II) или Th(IV), Pb(II) и Hg(II). Ацетатный буфер, величина pH 5÷6 или гексаметилентетрамин (уротропин), pH 4,5÷5,5. Переход окраски от желтой к красной, красно-фиолетовой или фиолетовой. Мешающие Cu(II), Hg(II) и Tl(III) маскируют добавлением цистина.

1-(2-Пиридил-азо)-нафтол (ПАН). Обратное титрование раствором соли Cu(II). Ацетатный буфер; величина pH 4÷6 (или уксусная кислота, pH 3); теплый раствор. Переход окраски от желтой к красной (или темно-красной).

Обратное титрование раствором соли Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 5÷7. Переход окраски от желтой к красной.

Обратное титрование раствором соли Pb(II); величина pH 6,5÷7. Переход окраски от желтой к красной.

4-(2-Пиридил-азо)-резорцин (ПАР). Обратное титрование раствором соли Pb(II). Переход окраски от желтой к красной.

Салициловая кислота. Обратное титрование раствором соли Fe(III). Ацетатный буфер; величина pH 6,0÷6,5; 20 °C (или 70 °C). Переход окраски от желтой к коричневой (или кирпично-красной).

Сульфосалициловая кислота. Обратное титрование раствором соли Fe(III). Ацетатный буфер; величина pH 4,6÷4,8. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Хромазурол С. Ацетатный буфер; величина pH 4,0; 80 °C. Переход окраски от фиолетовой к желто-оранжевой.

Обратное титрование избытка ЭДТА стандартным раствором соли Al(III), Fe(III), Cu(II) или Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 4,0; 80 °C; с сукцинатом и ацетатом натрия, величина pH 6,0. Переход окраски от желтой к фиолетовой или сине-фиолетовой.

Цинкон. Обратное титрование раствором соли Zn(II). Аммиачный буфер; величина pH 9÷10; 0 °C. Переход окраски от желтой к синей.

Эриохромцианин R. Обратное титрование раствором соли Zn(II).

Ацетатный буфер; величина pH 6,0÷6,3; 70—80 °С. Переход окраски от желтой к темно-красной.

Эриохром черный Т. Обратное титрование раствором соли Mn(II) или Zn(II). Аммиачный буфер; величина pH 9÷10. Переход от бесцветного к красному окрашиванию.

Определение Al(III) в растворах

Определение с применением дитизона

Недолго кипятят смесь раствора, содержащего 10—100 мг Al(III) с 50,0 мл 0,1 М стандартного раствора комплексона III и 2 мл 1 н. раствора HCl, затем выдерживают 10 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения добавляют равный объем метанола, 10 мл стандартного буферного раствора pH 4,62 и 0,5 мл свежеприготовленного 0,025 %-ного раствора дитизона в метаноле (или этаноле). Титруют избыток комплексона III 0,1 М стандартным раствором сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) до перехода фиолетово-коричневой окраски к чисто розово-красной.

Рекомендуют во время титрования проверять значение pH. Если исходный раствор содержит слишком много кислоты, то его предварительно нейтрализуют 1 н. раствором NaOH до pH 4, так как буферная емкость раствора может не обеспечить постоянства pH 4÷5. Нагревание с 2 мл 1 н. HCl является необходимым, если в растворе образовался осадок основных солей хлорида алюминия. Соляной кислотой при нагревании они переводятся в растворимый $AlCl_3$.

Буферный раствор, величина pH 4,62

Раствор содержит 6,005 г CH_3COOH и 8,204 г CH_3COONa в 1 л раствора. Раствор можно получить смешиванием равных объемов 0,2 М раствора уксусной кислоты и 0,2 М раствора ацетата натрия.

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Смесь раствора, содержащего 10—100 мкг Al(III), 50,0 мл стандартного раствора комплексона III и 2 мл 1 н. HCl, недолго кипятят и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. После охлаждения добавляют кристаллический ацетат натрия до установления pH 5÷6, добавляют 30—50 мг сухой смеси ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют избыток комплексона III стандартным раствором сульфата цинка до перехода от лимонно-желтой к красной (розово-фиолетовой) устойчивой окраске. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 2,698 мг Al(III).

Определение с применением хромазурола С

Отбирают аликвотную часть слабокислого раствора, содержащего 30—35 мг Al(III) и разбавляют до 70 мл водой. Прибавляют 30,0 мл 0,05 М раствора комплексона III, 10 мл ацетатного буферного раствора с pH 6 (550 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в 1 л воды и прибавляют 100 мл 1 н. раствора CH_3COOH), 1 мл 0,1 %-ного раствора хромазурола С и кипятят раствор 5 мин. После охлаждения титруют 0,05 М стандартным раствором сульфата меди из микробюретки с объемом капли 0,01 мл до появления синей окраски, переходящей в сине-фиолетовую без дальнейшего прибавления раствора $CuSO_4$. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 1,349 мг Al(III).

Примеры определений алюминия

Определение в магниевых сплавах с ксиленоловым оранжевым обратным титрованием

Растворяют 0,25 г сплава в смеси 25 мл воды и 10 мл HCl (1 : 1) сначала на холоду, затем при нагревании. После полного растворения стенки колбы обмывают 40—50 мл воды, прибавляют 0,025 М раствора комплексона III столько, чтобы были закомплексованы Al(III), Mn(II) и Zn(II) и еще оставался избыток 2—3 мл. Нагревают смесь до кипения, нейтрализуют ее аммиаком (1 : 1) по индикатору метиловому желтому и добавляют 10 мл 1 %-ного раствора ацетата натрия. К холодному раствору добавляют 6—8 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого, 70—80 мл воды (до объема ~150 мл) и 5 %-ный раствор аммиака до изменения желтого цвета раствора в слабооранжевый (pH 5,5÷5,8). Избыток комплексона III титруют 0,025 М раствором нитрата свинца до появления розовой окраски.

Титрование можно проводить также 0,025 М раствором ацетата цинка. В результат определения вводят поправки на Zn(II) и Mn(II), вычитая их из содержания Al(III) (0,4127·% Zn(II)+0,4911·% Mn), так как они тоже комплексуются комплексоном III.

Определение в магниевых сплавах с применением ПАН прямым титрованием

Растворяют 0,1 г сплава в 25 мл HCl (1 : 10) в колбе вместимостью 250 мл. Добавляют 50 мл воды и аммиак (1 : 10) до сиреневого окрашивания бумажки конго-рот (pH 3÷4). Добавляют 5 мл буферного раствора, 6 капель раствора индикатора ПАН, 4 мл раствора комплексоната меди, стенки колбы обмывают 40—50 мл воды и нагревают раствор до кипения. Горячий раствор титруют 0,05 М раствором комплексона III до появления чисто желтой окраски, затем снова нагревают до кипения (опять возникает красная окраска) и раствор дотитровывают.

Вместе с Al(III) титруется Zn(II), поэтому в результат определения вводят поправку. Поправку находят путем умножения содержания Zn(II), %, на коэффициент пересчета Zn на Al, равный 0,4127. Эту поправку вычитают из суммарного содержания.

Растворы

Буферный раствор, pH 3,5. Растворяют в 1 л 2 М раствора уксусной кислоты 3 г ацетата аммония.

ПАН. Растворяют 0,1 г 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола в 100 мл этанола.

Комплексонат меди. Готовят 0,05 М раствор сульфата меди (12,484 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 л). Отбирают 10,0 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 3 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,5, 5 капель раствора индикатора ПАН и по каплям 0,05 М раствор комплексона III до появления зеленой окраски. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют водой до метки.

Определение в магниевых сплавах с выделением бензоатом аммония и обратным титрованием с ксиленоловым оранжевым

Помещают 0,25 г сплава в стакан вместимостью 300 мл, добавляют 20 мл воды и малыми порциями 20 мл HCl (1 : 1). По окончании растворения сплава добавляют 8—10 капель концентрированной HNO_3 и кипятят до удаления оксидов азота. Если раствор мутный, его фильт-

руют, фильтрат собирают в стакан вместимостью 300 мл; фильтр промывают 6—8 раз горячим 2 %-ным раствором HCl. По охлаждении раствор разбавляют до объема ~120 мл водой и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления слабой неисчезающей мути. Добавляют тотчас же 1 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония. Затем медленно при помешивании добавляют 30 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония. Раствор с осадком доводят до кипения и при перемешивании нагревают ≤5 мин. Горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента. Стенки стакана и фильтр промывают 10 раз промывной жидкостью. Сразу же после промывания осадок растворяют на фильтре в 10 мл горячей HCl (1 : 1), подставив под воронку коническую колбу. Фильтр промывают горячей HCl (1 : 5) и водой. К фильтрату добавляют 2 мл раствора солянокислого гидроксиламина и 0,025 M раствора комплексона III для связывания в комплекс всего Al(III) и избыток 2—3 мл. Нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин, горячий раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по метиловому желтому и прибавляют 10 мл 1 %-ного раствора ацетата натрия. После охлаждения добавляют 7—8 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого, воды до 150 мл, 5 %-ный раствор аммиака до перехода окраски от желтой к слабо-оранжевой. Избыток раствора комплексона титруют 0,025 M стандартным раствором нитрата свинца до перехода жёлтой окраски раствора в розовую.

Титрование можно проводить 0,05 н. раствором ацетата цинка. В результат определений вводят поправку на содержание Zn(II) и Mn(II) в титруемой пробе (см. с. 217).

Растворы

Промывная жидкость. Смешивают 100 мл 10%-ного раствора бензоата аммония с 80 мл воды, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Свинец азотнокислый. 0,025 M раствор. В 1 л воды растворяют 8,28 г $Pb(NO_3)_2$. После нескольких дней выстаивания раствор фильтруют, хранят в бутыли с притертой пробкой.

Комплексон III. 0,025 M раствор. Растворяют 9,3065 г комплексона III в 1 л воды в мерной колбе.

Определение в ферротитане обратным титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым

Помещают 0,5 г пробы в платиновую чашку, добавляют 10 мл концентрированной HF и по каплям концентрированную HNO_3 до полного растворения навески. Прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения паров SO_3. После охлаждения остаток растворяют в 50 мл горячей воды. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 6—8 раз H_2SO_4 (5 : 95). Фильтрат сохраняют, фильтр с остатком в платиновом тигле сушат, озоляют, прокаливают и сплавляют с 1—2 г карбоната натрия. Плав выщелачивают в HCl (1 : 9), а раствор присоединяют к основному фильтрату. Раствор выпаривают до 80—100 мл и горячим вливают тонкой струйкой в колбу вместимостью 250 мл, в которой находится 100 мл горячего раствора гидроксида калия (200 г/л). Раствор с осадком кипятят 1—2 мин, после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки и перемешивают. Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первую порцию фильтрата.

Отбирают 50,0 мл фильтрата (с содержанием Al(III) ~5 мг) в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 20,0 мл 0,05 M раствора комплексона III, 2—3 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют добавкой по каплям HCl (1 : 1) до обесцвечивания раствора. Добавляют 20 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 5,7÷5,8), перемешивают, кипятят 3 мин. По охлаждении добавляют на кончике шпателя (0,2—0,3 г) индикатор — ксиленоловый оранжевый (смесь с NaCl 1 : 200). После перемешивания титруют избыток комплексона III 0,05 н. раствором ацетата цинка до перехода желтой окраски раствора в малиново-красную.

Растворы

Буферный раствор, pH 5,8. Растворяют 500 г ацетата аммония в воде, добавляют 200 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Ацетат цинка. 0,05 н. стандартный раствор. Растворяют 10,975 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в воде с добавлением 10 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой и перемешивают.

Комплексон III. 0,05 M раствор. Растворяют 18,61 г двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Для установления соотношения между раствором комплексона III и ацетата цинка в коническую колбу вместимостью 500 мл отбирают 20,0 мл раствора комплексона III, добавляют 20 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 5,8) и кипятят смесь 3 мин. После охлаждения добавляют 0,2—0,3 г ксиленолового оранжевого (смесь с NaCl 1 : 200) и титруют раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора от желтой к малиново-красной.

Определение Al(III), Ca(II) и Mg(II) при совместном присутствии в растворе

Определение алюминия

Аликвотную часть разбавляют водой до 100 мл, добавляют 20,0 мл 0,1 M раствора комплексона III и недолго кипятят. После охлаждения добавляют сухой ацетат натрия или гексаметилентетрамин (уротропин) до установления pH 5 по специальной индикаторной бумажке с pH 3,8÷5,4, добавляют ~50 мг смеси ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют стандартным раствором сульфата цинка до перехода окраски от желтой к красной. 1 мм 0,1 M раствора комплексона III соответствует 2,698 мг Al(III).

Определение кальция

Аликвотную часть раствора разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10 мл триэтаноламина, 2,5 г гидроксида калия и 50—100 мг индикатора — 1 %-ной смеси калькон-карбоновой кислоты с сульфатом натрия (безводным). Титруют 0,1 M раствором комплексона III при активном перемешивании (лучше магнитной мешалкой) до перехода от красной к зеленой окраске. 1 мл 0,1 M раствора комплексона соответствует 4,008 мг Ca(II).

Определение магния

Отбирают аликвотную часть так же, как и для определения Ca(II), разбавляют до 100 мл водой, добавляют один за другим: 2—3 г хлорида аммония, 10 мл триэтаноламина, 5 мл концентрированного аммиака и индикаторную таблетку. Раствор должен иметь pH 10—11 (проверяют по специальной индикаторной бумажке с pH 9,5—13,0). Титру-

ют 0,1 М раствором комплексона III до перехода красной окраски в зеленую. Результат титрования соответствует сумме содержания кальция и магния. Если аликвотные части для титрования Ca(II) и Mg(II) были одинаковы, то разница в объемах расходования раствора комплексона III будет соответствовать содержанию Mg(II). 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 2,431 мг Mg(II).

БАРИЙ (И СТРОНЦИЙ)

Индикаторы и условия определения

Кальцеин. Аммиак, величина pH 11,5 или KOH, pH 12,5. Переход окраски (флуоресценции) от желто-зеленой к розовой.

Эриохром черный Т (с родизонатом Na). Аммиачный буфер, величина pH 10,5. Переход окраски от серой к зеленой.

Обратное титрование раствором соли Mg(II) или Zn(II). Аммиачный буферный раствор, величина pH 10. Переход от синей к красной.

Заместительное титрование [комплексонат Mg(II) или Zn(II)]. Аммиачный буфер, величина pH 10. Переход окраски от красной к синей.

Металлфталеин (фталеин-пурпур). В 50 %-ном этаноле или в водном растворе с аммиаком, величина pH 10,5÷11. Переход окраски от красно-розовой к бесцветной.

Метилтимоловый синий. Аммиачный буфер, величина pH 10÷11 или с KOH или NaOH, величина pH 12. Переход окраски от синей к серой.

Комплексы ПАР-Zn или ПАР-Cu. Аммиак, величина pH 11,5. Переход окраски от оранжевой к желтой.

Солохром фиолет R. Величина pH 12,5÷13 с NaOH. Переход окраски от красно-оранжевой к красно-фиолетовой.

Тимолфталексон. Величина pH 10÷11 с аммиаком или с NaOH. Переход окраски от синей к серой или бесцветной.

Обратное титрование солью Ca(II); величина pH 12 с NaOH. Переход окраски от серой к синей.

Хромазурол С. Заместительное титрование комплексоната Mg, величина pH 10,5÷11 с буфером $NH_4OH - NH_4NO_3$. Переход окраски от серо-красной к темно-зеленой.

Определение Ba(II) в растворах

Определение с применением фталеин-пурпура, смешанного индикатора

К 100 мл раствора, содержащего ~0,2 г Ba(II), добавляют равный объем метанола, 10 мл концентрированного аммиака и 0,5 мл раствора смешанного индикатора фталеин-пурпура (металлфталеина). Титруют 0,1 М стандартным раствором комплексона III до перехода окраски от фиолетовой к желто-зеленой. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 13,734 мг Ba(II). Титрование может проводиться микрометодом с применением 0,01 М раствора комплексона III.

Раствор должен быть нейтральным; если он кислый, его нейтрализуют раствором NaOH. Высокая концентрация аммонийных солей мешает титрованию, так как она снижает pH>11.

Тяжелые металлы, не образующие аммиачных комплексов, выпадают в осадок. Образующие аммиачные комплексы катионы маскируют добавкой твердого цианида калия и определяют Ba(II) обратным титрованием. Ионы Mg(II) и Ca(II) мешают титрованию, их следует отделять предварительно.

Растворы

Смешанный индикатор. Растворяют 0,1 г фталеин-пурпура, 0,005 г метилового красного, 0,05 г диамингрюна в 1,2 мл концентрированного аммиака. Раствор разбавляют водой до 100 мл; он устойчив в течение недели.

Определение обратным титрованием с применением эриохрома черного Т

Отбирают 100,0 мл раствора пробы с содержанием Ba(II) ~0,1 г, добавляют несколько кристалликов цианида натрия для маскирования тяжелых металлов. Добавляют 10,0 мл 0,1 М стандартного раствора сульфата магния, 0,2 г сухой смеси эриохрома черного Т с хлоридом натрия (1:300). Титруют 0,1 М раствором комплексона III при 50 °С до перехода окраски от синей к красной. Разница растворов объема $MgSO_4$ и комплексона III соответствует содержанию Ba(II) (с учетом коэффициента нормальности растворов). 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 13,734 мг Ba(II).

Определение с применением флуорексона

Разбавляют раствор, содержащий ~0,2 г Ba(II), водой до 100 мл в конической колбе вместимостью 250 мл. Добавляют 20,0 мл 0,05 М стандартного раствора комплексона III, 6 мл 1 н. раствора гидроксида натрия (до установления pH 12,2÷12,3), 1 мл 0,1 %-ного раствора флуорексона (флуоресцентного индикатора). Продолжают титрование раствором комплексона III до резкого снижения интенсивности желто-зеленой флуоресценции с установлением постоянного остаточного свечения, наблюдаемого при дневном освещении на черном фоне. 1 мл 0,05 М раствора комплексона соответствует 6,867 мг Ba(II).

Пример определения бария

Анализ фторида бария

Растворяют 0,25 г пробы при нагревании, последовательно добавляя 3 мл 3 %-ного раствора борной кислоты и 1 мл 25 %-ного раствора HCl. После охлаждения к раствору добавляют воды до 80—85 мл, затем 20 мл 0,05 М раствора комплексона III, 15 мл 1 н. раствора гидроксида натрия, 1 мл 0,1 %-ного раствора флуорексона. Далее продолжают титрование так, как описано выше (с флуорексоном, см. выше).

ВИСМУТ

Индикаторы и условия определения

Ализарин. Обратное титрование раствором соли Th(IV). Монохлоруксуснокислый-аммонийный буфер; величина pH 2,0÷2,8. Переход окраски от желтой к красной.

Брензкатехинфиолет. Среда HNO_3. Величина pH 2÷3. Переход окраски от синей к желтой. Мешает Th(IV); Fe(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой. Мешают комплексообразователи: цитраты, оксалаты, тартраты, а также Cl^-, F^- и PO_4^{3-}.

Гематоксилин. Среда HNO_3, величина pH 1÷2. Переход окраски от красной к фиолетовой или слабозолотистой. Мешающий Sb(III) маскируют добавлением NaF или $(NH_4)F$.

Дитизон. Среда 20 % пиридина, величина pH 2,5÷5,0. Переход окраски от красной к зеленой.

Обратное титрование раствором соли Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 4,5; 50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Ксиленоловый оранжевый. Среда HNO_3, величина pH 1÷3. Переход окраски от красной к желтой. Fe(III) восстанавливают до Fe(II) добавлением аскорбиновой кислоты. Мешают: Th(IV), цитраты, оксалаты, тартраты, Cl^-, F^- и PO_4^{3-}.

Обратное титрование раствором соли Th(IV). Монохлоруксусно-кислый-аммонийный буфер; величина pH 2,4÷2,6. Переход окраски от желто-оранжевой к красно-фиолетовой.

Метилтимоловый синий. Среда HNO_3; величина pH 1÷3. Переход окраски от синей к желтой. Мешающую Hg(II) маскируют добавлением CN^-.

Нафтол-фиолет. Среда HNO_3; величина pH 1÷3. Переход окраски от красно-фиолетовой к красно-оранжевой.

1-(2-пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Среда HNO_3; величина pH 1÷÷3. Переход окраски от красной к желтой.

4-(2-пиридил-азо)-резорцин (ПАР). Среда HNO_3; величина pH 1÷2. Переход окраски от красной к желтой.

Пирогалловый красный. Среда HNO_3; величина pH 2÷3. Переход окраски от красной к желто-оранжевой. Мешающий Fe(III) восстанавливают до Fe(II) добавлением аскорбиновой кислоты. Мешают: Th(IV), цитрат, оксалат, тартрат, а также Cl^-, F^- и PO_4^{3-}.

Стильбазо. Ацетатный буфер; величина pH 3,8. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

Тиомочевина. Среда — бифталат калия, величина pH 2,5÷4,0; среда $HClO_4$ или HNO_3, величина pH 1,5÷2,0; боратный буфер, величина pH 5,2. Переход от желтой окраски к бесцветной. Мешающий Fe(III) восстанавливают до Fe(II) добавлением аскорбиновой кислоты.

Торон. Среда HNO_3; величина pH 2÷3. Переход окраски от красной к желтой.

Обратное титрование раствором соли La(III). Среда $HClO_4$; величина pH 5,5÷6,0. Переход окраски от желтой к красно-оранжевой.

Эриохром черный Т. Обратное титрование растворами солей Mg(II) или Zn(II). Боратный буфер; величина pH 10. Переход окраски от синей к красной.

Определение Bi(III) в растворах

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Готовят раствор соли нитрата висмута с содержанием HNO_3 0,1—0,2 н. и Bi(III) ~0,1 г. Добавляют одну каплю 0,5 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого или 30 мг смеси индикатора с KNO_3 (1 : 99) на каждые 100 мл раствора и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода красной окраски в светлую лимонно-желтую. Определение можно проводить микрометодом с применением 0,01 *М* раствора комплексона III. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,898 мг Bi(III).

Присутствующий Fe(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой до Fe(II). Маскирующих комплексообразователей (лимонную, щавелевую или винную кислоты, а также большие количества Cl^-, F^- и PO_4^{3-}) следует избегать.

Определение с применением пирогаллового красного

Азотнокислый раствор, содержащий ≤80 мг Bi(III) в 100 мл, осторожно нейтрализуют концентрированным аммиаком до pH 2÷3 (проверка pH по индикаторной бумажке с pH 0,5÷5,0). Добавляют 0,5—1,0 мл раствора пирогаллового красного (0,05 г в 100 мл 50 %-ного этанола) и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода от красной к желто-оранжевой окраске. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,898 мг Bi(III).

Определение с применением брензкатехинфиолета

К азотнокислому раствору, содержащему ≤50 мг Bi(III) на 100 мл, добавляют 0,2—0,3 мл 0,1 %-ного водного раствора брензкатехинфиолета. Если раствор при этом приобрел интенсивную синюю окраску, то это означает, что он имеет вполне подходящую кислотность (pH 2÷3). Если же окраска его фиолетовая, то это значит, что кислотность раствора слишком велика и его следует нейтрализовать концентрированным аммиаком до появления синего окрашивания. После этого раствор титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от синей к желтой. Перед конечной точкой титрования на короткое время появляется фиолетовая окраска. Отчетливый переход наблюдается также при титровании микрометодом 0,01 *М* раствором комплексона III. В этом случае применяют 0,1 мл раствора индикатора.

Величину pH раствора можно предварительно проверить по индикаторной бумажке с pH 0,5÷5,0. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона соответствует 20,898 мг Bi(III).

Примеры определения висмута

Определение в реактивах с пирокатехиновым фиолетовым

Растворяют навеску, содержащую 230—240 мг Bi(III), в 4,5 мл 25 %-ного раствора HNO_3 и разбавляют в мерной колбе водой до 100 мл. Отбирают 25,0 мл полученного раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 75 мл воды, 0,3 мл 0,1 %-ного раствора пирокатехинового фиолетового и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода синей окраски в желтую. Титрование можно проводить также с индикатором ксиленоловым оранжевым. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 2,0898 мг висмута Bi(III).

Определение в магниевых сплавах с пирокатехиновым фиолетовым или ксиленоловым оранжевым

Растворяют 1 г сплава (при содержании 1—4 % висмута) в 30 мл HNO_3 (1 : 5). Раствор нагревают до полного растворения стружки и удаления оксидов азота. После охлаждения добавляют 100 мл воды, 10 мл 10 %-ного раствора гидроксиламина для восстановления Fe(III) и Ce(IV) (при этом бумажка конго должна оставаться сиреневого цвета), 5 капель 0,1 %-ного раствора пирокатехинового фиолетового (или ксиленолового оранжевого) и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III. Переход окраски от синей к желтой (с ксиленоловым оранжевым — от розовой к желтой). Последние капли раствора комплексона III прибавляют по одной при тщательном перемешивании, наблюдая за тем, чтобы возникшая первоначальная окраска полностью исчезла в результате титрования.

Определение в растворе с применением ПАН

Определение микрометодом. К азотнокислому раствору, содержащему 2—20 мг Bi(III), добавляют 1 н. раствор аммиака до pH 1 по универсальной индикаторной бумажке. Нагревают раствор до 70—80 °C и добавляют 2—3 капли 0,1 %-ного метанольного раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Окрашенный в розовый цвет раствор титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода к желтой окраске.

Определение висмута и свинца при их совместном присутствии

Проводится с применением одного и того же индикатора — ксиленолового оранжевого: при pH 1÷2 титруют Bi(III), затем титруют Pb(II) при pH 5÷6. Таким же образом можно титровать висмут в сочетании с кадмием или цинком.

Выполнение определения. Азотнокислый раствор Bi(III) и Pb(II) доводят до pH 1÷2 добавлением концентрированной HNO_3 по каплям по специальной индикаторной бумажке с pH 0,5÷5,0. Добавляют 50—100 мг сухой смеси ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода красной окраски в лимонно-желтую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 20,898 мг Bi(III).

После титрования добавляют к раствору сухой гексаметилентетрамин (уротропин) до появления интенсивной красно-фиолетовой окраски (pH 5÷6, проверку проводят по универсальной индикаторной бумажке с pH 1÷10). Титруют далее раствором комплексона III до перехода окраски в светло-желтую. 1 мл. 0,1 М раствора комплексона III соответствует 20,719 мг Pb(II).

ГАЛЛИЙ

Индикаторы и условия определения

Галлоцианин. Среда CH_3COOH; величина pH 2,8. Переход окраски от синей к красной.

Галлион. Температура 60—70 °C; величина pH 2. Переход окраски от светло-синей к розово-фиолетовой.

Морин. Ацетатный буфер; величина pH 4,5÷6,0. Ультрафиолетовая флюоресценция.

Cu-ПАН. Горячий раствор. Ацетатный буфер; величина pH 2,0÷÷3,5. Мешающий Al(III) маскируют F^-. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

Дитизон. Обратное титрование солью Zn(II). Ацетатный буфер; величина pH 4,5; содержит 50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Mg(II), Zn(II) или Pb(II). Аммонийный буфер; величина pH 6,5÷9,5 или 8÷10. Переход окраски от синей к красной.

Мурексид. Обратное титрование солью Cu(II). Ацетатный буфер; величина pH 10. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

Нафтилазоксим С. Обратное титрование солью Zn(II); величина pH 6. Переход окраски от розовой к желтой.

1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II) или Zn(II). Среда CH_3COOH. Величина pH 2,5. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой. Мешающие Fe(III), Tl(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой, а Sb(V) маскируют винной кислотой.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солями Th(IV) или Ti(III). Горячий раствор. Ацетатный буфер; величина pH 3,0÷3,5. Переход окраски от желтой к красной.

Определение Ga(III) в растворах

Определение обратным титрованием солью Th(IV) с ксиленоловым оранжевым

В растворе, содержащем ~50 мг Ga(III), устанавливают pH 3 по индикаторной универсальной бумажке с pH 0,5÷5,0. Добавляют к раствору 25,0 мл 0,1 М раствора комплексона III, 30—50 мг смеси индикатора — ксиленолового оранжевого (смеси с KNO_3 1 : 99) и титруют 0,1 М раствором нитрата тория после предварительного подогрева до перехода окраски к красной. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 6,972 мг Ga(III).

Отделение и определение Ga(III) с ПАН

К раствору добавляют 1 %-ный раствор диантипирилпропилметана (в уксусной кислоте 1 : 10) в расчете 1 мл на 1 мг Ga(III), а также равный объем концентрированной HCl. После охлаждения выделившийся осадок соединения галлия с диантипирилпропилметаном отфильтровывают и промывают на фильтре несколько раз промывной жидкостью (0,05 %-ный раствор диантипирилпропилметана в 6 М растворе HCl). Осадок растворяют на фильтре в 50—70 мл воды и несколько раз промывают фильтр водой. К полученному раствору прибавляют кристаллический ацетат аммония до pH 4÷5, нагревают до 70—80 °C, добавляют несколько капель 0,1 %-ного раствора ПАН в метаноле и медленно титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода красной окраски в желтую. После 5 мин выдержки продолжают титрование до полного изменения окраски и снова выжидают 5 мин (слегка подогревая раствор). Так продолжают титрование до тех пор, пока не перестанет появляться розовая окраска.

ЖЕЛЕЗО

Двухвалентное железо титруют в присутствии аскорбиновой кислоты для предохранения Fe(II) от окисления.

Индикаторы и условия определения Fe(II)

Метилтимоловый голубой. С уротропином (раствор может быть теплым), величина pH 4,5÷6,5. Переход окраски от синей к зеленой.

Ксиленоловый оранжевый. С уротропином, величина pH 5,0÷6,5. Переход окраски от красной к желтой.

Эриохром черный Т. Обратное титрование раствором соли Zn(II), величина pH 9. Аммиачный буфер, содержащий 50 % метанола. Переход окраски от синей к красной.

Индикаторы и условия титрования трехвалентного железа Fe(III)

Алюминон. Величина pH 1÷2, с 50 % диметилкетона (ацетона). Переход окраски от фиолетовой к бесцветной.

Вариаминовый синий. Величина pH 1,7÷2,8; среда CH_3COOH, 40—50 °C; величина pH 1,7÷3,0; среда CH_3COOH, на холоду. Переход окраски от сине-фиолетовой к желтой.

Дитизонат-Zn. Величина pH 4,5; 60 % этанола. Переход окраски от розовой к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 1,0÷1,5 в атмосфере CO_2 или N_2, 60 °C. Переход окраски от сине-фиолетовой к желтой. Маскируют Al(III) и Zr(IV) добавлением NH_4F.

Обратное титрование солью Th(IV) или Tl(III). Величина pH 2 или 4—5; среда CH_3COOH. Переход окраски от желтой к красной. Мешающие Cu(II) и Hg(II) маскируют добавлением цистина.

Нафтилазоксин С. Величина pH 6. Переход окраски от красной к желтой.

Cu-Нафтилазоксин С. Величина pH 3,0÷3,5. Буфер ацетатмонохлоруксусная кислота. Переход окраски от желтой к красной.

1-(2-Пиридил-азо-)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 5; ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к фиолетовой.

Cu-ПАН. Величина pH 4,5; ацетатный буфер. Переход окраски от красной к желтой.

Салициловая кислота. Величина pH 1,8÷3,0; среда CH_3COOH. Раствор может быть теплым. Переход окраски от красно-коричневой к желтой.

Сульфосалициловая кислота. Величина pH 1,5÷3,0; среда CH_3COOH. Теплый раствор. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой. Не мешают: Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и Zn(II).

Тирон. Величина pH 2÷3; среда CH_3COOH. Теплый раствор. Переход окраски от синей к желтой.

Хромазурол С. Величина pH 2÷3; буфер ацетатмонохлоруксусная кислота, 60 °C. Переход окраски от сине-зеленой к желто-оранжевой.

Хромотроп 2С. Величина pH 2,0÷3,8. Буфер HCl и CH_3COONa. Переход окраски от сине-фиолетовой к ярко-красной.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II); величина pH 9÷10; аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к синей.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Zn(II), Mg(II) или Mn(II); величина pH 7, среда с пиридином. Переход окраски от фиолетовой к зеленой. Величина pH 6,5, среда с NH_4Cl. Переход окраски от синей к красной. Величина pH 9, с аммиачным буфером и 50 % метанола. Переход окраски от синей к красной.

Эриохромцианин R. Величина pH 2÷3. Буфер ацетатмонохлоруксусная кислота; 60 °C. Переход окраски от фиолетовой к оранжевой или зеленой.

Определение Fe(III) в растворах

Железо должно быть в трехвалентном состоянии; в сомнительных случаях проводят окисление с HNO_3 при нагревании. Для отделения Fe(III) от мешающих элементов производят экстрагирование встряхиванием в делительной воронке сильно солянокислого раствора с метилизобутилкетоном. При этом примеси переходят в органическую фазу, в водном слое определяют Fe(III) любым из следующих способов.

Определение с применением сульфосалициловой кислоты

Раствор, содержащий ~20 мг Fe(III), разбавляют водой до объема ~100 мл. Устанавливают pH 2,5 по индикаторной бумажке с pH 0,5÷÷5,0. Добавляют 1 мл 5 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски от красно-фиолетовой к желтой. Необходимо обращать особое внимание на то, чтобы в растворе было достаточное количество индикатора, при недостатке индикатора конечная точка титрования наступает раньше времени. Для проверки после конца титрования прибавляют еще несколько капель раствора индикатора. При появлении красной окраски продолжают титрование. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 5,585 мг Fe(III).

Если необходимо определять Fe(II) и Fe(III) при их совместном присутствии, то описанным выше способом титруют Fe(III) в присутствии Fe(II); далее отбирают другую аликвотную часть раствора, кипятят ее с 1—2 мл концентрированной HNO_3 и после охлаждения титруют таким же образом общее железо. Разница в результатах титрования составляет содержание Fe(II). Величина эквивалента та же, что и для Fe(III).

Определение с применением тирона

В 100 мл раствора, содержащего ~25 мг Fe(III), устанавливают pH 2,5 по специальной индикаторной бумажке с pH 0,5÷5,0. Добавляют 2 мл 2 %-ного раствора тирона, нагревают раствор до 40—50 °C и медленно титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски к желтой. В начале титрования интенсивная сине-зеленая окраска к концу постепенно ослабевает; перед окончанием титрования добавляют еще несколько капель индикатора и дотитровывают до полного исчезновения зеленой окраски. 1 мл 0,1 М раствора комплексона соответствует 5,585 мг Fe(III).

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Осуществляют микрометодом. К солянокислому раствору, содержащему ~10 мг Fe(III), добавляют 10,0 мл 0,1 М раствора комплексона III. Устанавливают pH раствора равным 2 добавлением кристаллического ацетата аммония (проверка по индикаторной бумажке с pH 0,5÷÷5,0), добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый (смесь с KNO_3 1 : 99) и титруют 0,1 М раствором нитрата тория избыток комплексона. 1 мл 0,1 М раствора комплексона соответствует 5,585 мг Fe(III).

Определение с применением вариаминового синего

Проба может содержать до 150 мг Fe(III). Если содержание Fe(III) <20 мг, применяют для титрования 0,01 М раствор комплексона III. Объем должен составлять ~80 мл. К раствору добавляют аммиак (1 : 1) до появления первой неисчезающей мути. Добавляют к раствору 5 мл 2 н. раствора муравьиной кислоты для установления pH 1,7÷÷2,8 (муть при этом должна исчезнуть). Раствор разбавляют водой до 100 мл, добавляют 0,2 г индикатора вариаминового синего (смесь с NaCl или K_2SO_4 1 : 300) и сразу титруют 0,1 М раствором комплексона III сначала быстро, а под конец медленно, по каплям, до перехода окраски от сине-фиолетовой к желтой.

Определению мешают элементы, образующие устойчивые комплексы в этих условиях с комплексоном III (Bi, Cu, Co, Ni, Cd, Al, Zn). Мешают также фториды и фосфаты.

Примеры определений железа

Определение в оксиде железа

Растворяют 0,12—0,15 г оксида железа в 1,5 мл концентрированной HCl с добавлением 3—4 мл воды при нагревании в стакане (или колбе), закрытом часовым стеклом. После полного растворения навески стекло обмывают над стаканом, переводят раствор в колбу для титрования и разбавляют водой до объема ~200 мл. Величина pH раствора должна быть ~1,5. Добавляют 1 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, нагревают раствор до 60—70 °С и горячий титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода темно-вишневой окраски в соломенно-желтую. Окраску полученного раствора следует сравнивать с перетитрованным «свидетелем». 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 2,792 мг Fe.

Определение железа и алюминия при их совместном присутствии

Железо определяют титрованием при pH 2,0÷2,5 с сульфосалициловой кислотой, затем в этой же пробе при pH 5 обратным титрованием определяют алюминий с ксиленоловым оранжевым.

Раствор, содержащий ~50 мг Al(III) и 25 мг Fe(III), разбавляют водой до 200 мл. Устанавливают pH 2,0÷2,5 по специальной индикаторной бумажке с pH 0,5÷5,0. Добавляют 1 мл 5 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до появления светлой желто-зеленой окраски. Под конец титрование сильно замедляют. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 5,585 мг железа.

К оттитрованному раствору добавляют 25,0 мл раствора комплексона III. После непродолжительного кипячения устанавливают pH 5 по специальной индикаторной бумажке с pH 3,8÷5,4 добавлением кристаллического ацетата натрия (индифферентного по отношению к перманганату). Добавляют к раствору 100 мг индикатора ксиленолового оранжевого (смесь с KNO_3 1 : 99) и титруют избыток раствора комплексона 0,1 *М* раствором сульфата цинка до перехода желтой окраски в красную. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 2,698 мг Al(III).

Определение железа и марганца при их совместном присутствии

Железо титруют раствором комплексона IV с сульфосалициловой кислотой в присутствии марганца. После добавления хлорида гидроксиламина, триэтаноламина и индикаторной таблетки титруют марганец 0,1 *М* раствором комплексона IV. Ввиду наличия собственной окраски образующихся комплексов рекомендуют вести титрование малых количеств марганца и железа.

Выполнение определения. В растворе, содержащем Fe(III) и Mn(II), устанавливают pH 2 по специальной индикаторной бумажке с pH 0,5÷÷5,0. Добавляют 1 мл 5 %-ного водного раствора сульфосалициловой кислоты, разбавляют водой до 250 мл, нагревают до 40 °С и медленно титруют 0,1 *М* раствором комплексона IV до исчезновения красной окраски. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона IV соответствует 5,585 мг Fe(III).

К оттитрованному раствору добавляют избыток 0,1—0,2 мл раствора комплексона IV, затем немного солянокислого гидроксиламина (сухого), несколько миллилитров триэтаноламина и раствор индикаторной таблетки с 2 мл концентрированного аммиака и титруют 0,1 *М* раствором комплексона IV до перехода окраски к желто-зеленой. На изменение окраски оказывает влияние желтое окрашивание соединения комплексон IV-Fe. Рекомендуют проверять pH раствора по индикаторной бумажке с pH 9,3÷13,0; pH раствора должен быть равным 10÷11. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона IV соответствует 5,494 мг Mn(II).

Раствор комплексона IV, 0,1 *М*

Растворяют 36,436 г комплексона IV (1,2-диаминоциклогексан-тетрауксусной кислоты) в 200 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и в мерной колбе разбавляют раствор водой до 1 л.

ЗОЛОТО

Определение золота основано на вытеснении никеля золотом из комплексного тетрацианоникколята калия; высвободившийся никель титруют раствором комплексона III с применением индикаторной буферной таблетки.

Выполнение определения. К 50 мл раствора, содержащим ~60 мг Au(III), добавляют несколько капель 0,04 %-ного раствора бромкрезолового зеленого и нейтрализуют раствор до появления слабоголубого окрашивания. Добавляют 5 мл 0,1 н. раствора HCl и 10 мл 2,5 %-ного раствора тетрацианоникколята (II) калия, затем добавляют 10 мл буферного раствора с pH 10 и хорошо перемешивают; добавляют 50,0 мл 0,01 *М* раствора комплексона III. Раствор комплексона III должен быть в избытке. Если появился слабый осадок, добавляют еще буферный раствор с pH 10 до полного исчезновения осадка, затем 0,1 г аскорбиновой кислоты и индикаторную буферную таблетку, через 15 мин титруют 0,01 *М* раствором сульфата марганца до перехода зеленой окраски в красную. Параллельно проводят холостой опыт с тетрацианоникколятом (II) калия и всеми применяемыми реактивами.

Если после добавления индикаторной таблетки и 1 мл концентрированного аммиака раствор приобрел красную окраску, то титрование 0,01 *М* раствора комплексона III осуществляют до перехода в серо-зеленый цвет. Результат титрования холостого опыта вычитают из результатов титрования пробы. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 1,97 мг Au.

Растворы

Бромкрезоловый зеленый. Растирают 0,04 г индикатора с 0,58 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и растворяют смесь в 100 мл этанола или воды.

Тетрацианоникколят (II) калия, $K_2[Ni(CN)_4]$. Содержание никеля ≥22÷23 %; 2,5 %-ный раствор, растворяют 2,5 г в 97,5 мл воды.

Марганца сульфат, 0,01 *М*. Растворяют 1,6901 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ в 1 л воды. Содержание Mn(II) определяют комплексонометрическим методом (см. с. 246).

Буферный раствор, pH 10. Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, добавляют к раствору 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Комплексон III, 0,01 *М*. Готовят разбавлением 10,0 мл 0,1 *М* раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл.

ИНДИЙ

Индикаторы и условия определения

Эриохром черный Т. Величина pH 8÷10; тартратно-аммиачный буфер. Горячий или кипящий раствор; величина pH 10; с этилендиамином. Переход окраски от розовой или фиолетовой к синей.

Обратное титрование солью Mg(II) или Pb(II), или Zn(II). Величина pH 10; пиридин и аммиачный буфер. Величина pH 10; с этилендиамином. Переход окраски от синей к красной.

Обратное титрование солью Mn(II); величина pH 10. Аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой. Переход окраски от синей к красной.

Заместительное титрование [Mg (ЭДТА)$^-$]; величина pH 10. Аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Метилтимоловый голубой. Величина pH 3÷4; ацетатный буфер. Переход окраски от голубой к желтой.

Морин. Величина pH 4,5—6,0; ацетатный буфер. Ультрафиолетовая флуоресценция.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) или Cu-ПАН. Горячий раствор. Величина pH 2,3÷2,5; ацетатный буфер. Величина pH 2,5÷2,7; 10 % диоксана, буфер ацетат-монохлоруксусная кислота. Величина pH 7÷8; с тартратом и ацетатом аммония. Переход окраски от красной или фиолетовой к желтой. Мешают: Ga(III), Tl(III), Fe(III), Bi(III), Zr(IV), Th(IV).

1-(2-Пиридил-азо)-резорцин (ПАР). Температура 60—70 °С. Величина pH 2,3÷2,5; ацетатный буфер. Переход окраски от розовой к желто-зеленой.

Ксиленоловый оранжевый. Горячий раствор. Величина pH 3,0÷÷3,5; ацетатный буфер; 50—60 °С; формиат аммония. Переход окраски от красной к желтой.

Обратное титрование солью Th (IV) или Bi(III), или Tl(III). Величина pH 3,0÷4,5; ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к красной.

Дитизон. Величина pH 4,5; ацетатный буфер, 50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Нафтилазоксин С. Обратное титрование солью Cu(II); величина pH 5. Переход окраски от синей к красной.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II); величина pH 9÷11; аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к синей.

Определение In(III) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Раствор, содержащий ~150 мг In(III) и 0,15 мл раствора HNO_3 (1 : 1), переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают 25,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 5 мл буферного раствора с pH 3, 0,5 мл 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от красной (малиновой) к желтой (лимонно-желтой). 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 1,148 мг In(III).

Растворы

Буферный раствор с pH 3. Смешивают 26,5 мл концентрированного аммиака с 45 мл концентрированной муравьиной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Определение с применением ПАН

Кислый раствор нейтрализуют 1 н. раствором аммиака до появления белого осадка, прибавляют 2 мл уксусной кислоты (1 : 1) до растворения этого осадка. Добавляют две капли 0,1 %-ного метанольного раствора ПАН и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III. Вблизи конечной точки титрования раствор добавляют по каплям при хорошем перемешивании. Переход окраски от красной к желтой. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 1,148 мг In(III).

Примеры определений индия

Определение в оксиде индия

Растворяют 0,18—0,20 г оксида индия в ~1,5 мл HNO_3 (1 : 1) в стакане при слабом нагревании. Добавляют 0,6 мл аммиака (1 : 1), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 25,0 мл раствора в колбу для титрования и проводят определение с применением ксиленолового оранжевого, как описано выше (см. с. 230).

Определение в магниевых сплавах с применением ПАН

Растворяют 0,25 г сплава в смеси 20 мл HCl (1 : 1) и 30 мл воды при нагревании в колбе вместимостью 350 мл. К горячему раствору добавляют 120 мл горячей воды, 30 мл 3 %-ного раствора фтористого натрия (отфильтрованного через беззольный фильтр белая лента) для связывания Al(III) и РЗЭ, нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 2) по индикаторной бумажке конго. Добавляют 2 мл 0,01 *М* раствора комплексоната меди, 5 капель 0,1 %-ного этанольного раствора ПАН, нагревают до 70—80 °С и горячий раствор титруют 0,025 *М* раствором комплексона III до перехода красной окраски раствора в желтую. 1 мл 0,025 *М* раствора комплексона III соответствует 2,87 мг In(III).

Растворы

Комплексонат меди 0,01 *М* раствор. Отбирают 5,0 мл 0,02 *М* раствора сернокислой меди в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл горячей воды, 5 капель раствора ПАН, нагревают до кипения и титруют 0,025 *М* раствором комплексона III до перехода розовой окраски раствора в зеленую. В мерную колбу вместимостью 200 мл отбирают 100,0 мл раствора сернокислой меди, добавляют эквивалентное количество раствора комплексона III и разбавляют водой до метки.

Определение в магниевых сплавах обратным титрованием с применением ксиленолового оранжевого

Растворяют ~0,5 г сплава (при содержании 1 % In) в 30 мл HCl (1 :1) в конической колбе вместимостью 250 мл. После растворения добавляют 50 мл воды, 5 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают до кипения. В горячий раствор вливают 0,025 *М* раствор комплексона III в количестве, достаточном для связывания индия, а также циркония и неодима (в случае присутствия их в сплаве) и еще избыток 2—3 мл.

Прибавляют к раствору 100 мл холодной воды, 20 капель 0,05 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и аммиак (1 : 1) до перехода желтой окраски раствора в красную, затем добавляют по каплям HCl (1 : 5) до перехода окраски раствора от красной к оранжевой (почти желтой). Затем к нейтрализованному раствору добавляют 10 мл 1 %-ного раствора ацетата натрия и титруют избыток раствора комплексона III 0,025 *М* раствором нитрата свинца до появления устойчивой красной окраски раствора. 1 мл 0,025 *М* раствора комплексона III соответствует 2,87 мг In. Коэффициенты пересчета: содержания циркония на содержание индия 1,258; неодима на индий 0,7954.

КАДМИЙ

Индикаторы и условия определения

Дитизон. Величина pH 4,5; ацетатный буфер, 20 % пиридина. Переход окраски от розовой к темно-красной. Величина pH 4,5; 50—60 % этанола. Переход от желто-зеленой к красной окраске.

Обратное титрование солью Zn(II). Горячий раствор; величина pH 4,5; ацетатный буфер, 50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Эриохром черный Т. Величина pH 10; аммиачный буфер или pH 6,8; малеиновый буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром темно-синий. Величина pH 11,5; NH_4OH. Переход окраски от красной к синей.

Металлфталеин. Величина pH 10; аммиачный буфер, 30 % этанола. Переход окраски от слабо-розовой к бесцветной.

Метиловый синий. Величина pH 5÷6; уротропин или pH 12; среда NH_4OH. Переход окраски от синей к желтой или от синей к серой.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 5÷6; ацетатный буфер. Переход окраски от розовой к желтой. Мешают: Sn(II), Th(IV), Zr(IV); их маскируют цитроном.

Обратное титрование солью Cu(II). Горячий раствор; величина pH 5; ацетатный буфер. Переход окраски от розовой к желтой.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР). Величина pH 6÷11,5; уротропин или аммиачный буфер. Переход окраски от красной или оранжевой к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 5÷6; уротропин. Переход окраски от темно-красной к желтой. Zn(II), Ti(IV) и Al(III) маскируют добавлением F^-. Fe(III), Bi(III), Pb(II) отделяют осаждением.

Метилтимоловый синий. Величина pH 12; среда NH_4OH. Переход окраски от серой к фиолетовой.

Торин. Обратное титрование солью La(II). Величина pH 6,0÷6,5; среда $NaHCO_3$ и 50 % метанола. Переход окраски от желтой к слабо-розовой или красно-оранжевой.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 9,0÷9,5; аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к синей.

Определение Cd(II) в растворах

Определение с применением ксиленолового оранжевого

К 100 мл раствора, содержащего ~100 мг Cd(II), добавляют ~50 мг ксиленолового оранжевого (смеси с KNO_3, 1 : 99). Затем добавляют сухого гексаметилентетрамина (уротропина) до установления pH 6 по универсальной индикаторной бумажке с pH 1÷10. Титруют 0,1 M раствором комплексона III до резкого перехода от красной окраски к желтой. Титрование можно проводить также 0,01 M раствором комплексона III. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 11,24 мг Cd(II).

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Раствор, содержащий ~0,1 г Cd(II), если он сильно кислый, нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия и разбавляют водой до 100 мл. Добавляют к раствору индикаторную буферную таблетку и после ее растворения 1 мл концентрированного аммиака. Титруют 0,1 M раствором комплексона III до резкого перехода окраски от красной к зеленой. В результате ярко выраженного перехода окраски можно проводить титрование 0,01 M раствором комплексона III. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 11,24 мг Cd.

Определение с применением эриохром черного Т

Слабокислый раствор, содержащий ~150 мг Cd(II), разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл буферного раствора (pH 9,5÷10), 0,1 г смеси эриохрома черного Т с NaCl (1 : 99) и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. 1 мл 0,05 M раствора комплексона III соответствует 5,621 мг Cd.

Примеры определений кадмия

Определение в оксиде кадмия с применением эриохрома черного Т

Навеску 0,18—0,20 г оксида кадмия растворяют в 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl и 2—3 мл воды при нагревании на водяной бане. Разбавляют раствор водой до 100 мл и далее проводят определение так, как описано выше (с применением эриохрома черного Т).

Растворы

Буферный раствор. Величина pH 9,5÷10. Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, прибавляют 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Определение кадмия и ртути при их совместном присутствии

Сначала оттитровывают сумму кадмия и ртути раствором комплексона III. Затем в оттитрованном растворе растворяют иодид калия. При этом ртутный хелато-комплекс преобразуется в ртутноиодидный комплекс, высвобождая эквивалентное количество комплексона III, который и оттитровывают обратно 0,1 M раствором сульфата цинка.

Выполнение определения. К почти нейтральному раствору, содержащему соли Cd(II) и Hg(II), добавляют точно отмеренный избыток 0,1 M раствора комплексона III. Через 5 мин добавляют индикаторную буферную таблетку и 1 мл концентрированного аммиака. Избыток раствора комплексона III титруют 0,1 M раствором сульфата цинка до перехода окраски через красно-фиолетовую к розово-красной. Разница взятого и оттитрованного раствора комплексона III соответствует сумме содержания Cd(II) и Hg(II).

К оттитрованной пробе добавляют ~2 г иодида калия; появляется зеленая окраска. Титруют 0,1 M раствором сульфата цинка до перехода окраски через розово-фиолетовую к розово-красной. Расход раствора соответствует содержанию ртути; 1 мл 0,1 M раствора сульфата цинка соответствует 20,059 мг Hg. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 11,24 мг Cd. Титрование может проводиться 0,01 M растворами.

Определение в магниевых сплавах с применением эриохрома темно-синего

После растворения сплава Cd(II) осаждают β-нафтохинолином в присутствии иодида калия. Осадок отфильтровывают и растворяют в аммиаке, добавляют избыток раствора комплексона III и затем оттитровывают его избыток раствором нитрата кадмия.

Выполнение определения. Растворяют 0,25—0,5 г (при содержании ~2 % Cd) или 1 г сплава в случае меньшего содержания Cd при нагревании в 50 мл H_2SO_4 (1 : 5) и 2 мл HNO_3 (1 : 1). Раствор нагревают до кипения и после охлаждения разбавляют 50 мл воды. К раствору

добавляют 30 мл 2 %-ного раствора β-нафтохинолина и 30 мл 10 %-ного раствора иодида калия. Реактивы добавляют один за другим малыми порциями при постоянном размешивании стеклянной палочкой. Раствору с осадком дают постоять 40—50 мин для коагуляции осадка. Фильтруют раствор через фильтр белая лента, предварительно промытый промывной жидкостью. Стенки стакана обмывают промывной жидкостью, стремясь смыть раствор, но не смывая осадка на фильтр, так как осадок будет растворяться в аммиаке в этом же стакане. Осадок и фильтр промывают 6—8 раз промывной жидкостью, влажный фильтр переносят в стакан, развертывают на стенке стакана и по стенке добавляют 50 мл 10 %-ного раствора аммиака, стараясь смыть осадок с фильтра. Осадок растворяют взбалтыванием, фильтр обмывают и выбрасывают, прибавляют в стакан точно отмеренный объем 0,1 *М* раствора комплексона III с избытком 5—6 мл, кипятят 8—10 мин, закрыв стакан часовым стеклом. После охлаждения обмывают стекло и стенки стакана 10—15 мл 10 %-ного раствора аммиака, добавляют 100 мл воды, 100 мг смеси индикатора эриохром темно-синего с NaCl (0,2 : 100). Титруют стандартным раствором кадмия до перехода синего окрашивания к сиреневому [раствор 2 мг/мл Cd(II)].

Растворы

β-Нафтохинолин, 2 %-ный раствор. Навеску смешивают с соответствующим количеством воды и добавляют по каплям концентрированную H_2SO_4 при размешивании до полного растворения реактива.

Промывная жидкость. Разбавляют 100 мл 2 %-ного раствора β-нафтохинолина 800 мл воды, добавляют 100 мл 10 %-ного раствора иодида калия, 200 мл H_2SO_4 (1 : 5) и перемешивают; если раствор желтеет, прибавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора тиосульфата натрия (можно применять 1 %-ный раствор).

Раствор нитрата кадмия. Растворяют 2,0000 г металлического кадмия (электролитического) в 50 мл HNO_3 (1 : 1) при нагревании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,002 г Cd(II) (2 мг/мл).

КАЛЬЦИЙ

Индикаторы и условия определения

Арсеназо. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от фиолетовой к розовой.

Дитизонат Zn. Величина pH 12; 60 % этанола. Переход окраски от розовой к желтой.

Кальцеин. Величина pH>12; среда KOH или NaOH. Переход окраски от желто-зеленой к коричневой. Mg(II) не мешает; Pb(II) и Zn(II) маскируют 2, 3-димеркаптопропанолом. Fe(III) и Mn(II) до 5 мкг маскируют триэтаноламином. Тяжелые металлы маскируют цианидом калия.

Метилтимоловый синий. Величина pH 12; среда NH_4OH или NaOH. Переход окраски от синей к серой.

Мурексид. Величина pH>12; среда NaOH. К кислому раствору добавляют триэтаноламин, затем раствор NaOH до pH 12 и еще раствор KCN. Переход окраски от розовой к фиолетовой. Мешают: Al(III), Mg(II), Mn(II), Pb(II), Sn(II и IV); их маскируют добавлением CN^-, OH^- и ТЭТА.

1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II); величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к фиолетовой.

4-(2-Пиридил-азо)-резорцин (ПАР). Заместительное титрование [Zn(ЭДТА)$^-$], величина pH 11,5; среда NH_4OH. Переход окраски от оранжевой к желтой.

Тимолфталексон. Величина pH 10,5÷12,0; среда NH_4OH или NaOH. Переход окраски от синей к бесцветной или серой.

Обратное титрование солью Ca(II), величина pH 10÷11; среда NH_4OH или pH 10,5÷12,0; среда NaOH. Переход окраски от бесцветной к голубой. Мешает Cr(III), его маскируют добавлением аскорбиновой кислоты.

Хромазурол С. Величина pH 11; среда NaOH. Переход окраски от слабо-розовой к желтой.

Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$], величина pH 10,5÷11,0; буфер NH_4OH—NH_4NO_3. Переход окраски от грязно-красной к желто-зеленой.

Цинкон. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к синей.

Эриохром темно-синий. Величина pH 12; среда NH_4OH или NaOH. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром черный Т. Величина pH 10; аммиачный буфер. Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$] или [Zn(ЭДТА)$^-$]. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование солью Mg(II) или Zn(II); величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от синей к красной.

Определение Ca(II) в растворах

Определение с применением кальцеина

К 100 мл раствора, содержащего ~5 мкг Ca(II), добавляют 1 н. раствор NaOH до явно щелочной реакции. После добавления ~20 мкг индикаторной смеси кальцеина титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до исчезновения желто-зеленой флуоресценции и появления очень слабо флуоресцирующей фиолетовой окраски. 1 мл 0,01 *М* раствора соответствует 0,4008 мг Ca(II).

Определение кальция можно проводить в присутствии больших количеств Mg, Pb и Zn, добавляя для их маскирования 2,3-димеркаптопропанол; другие тяжелые металлы могут маскироваться добавкой цианида калия. Железо и марганец могут связываться 1—5 мл триэтаноламина; барий и стронций титруются совместно. Титрование может проводиться микрометодом.

Индикатор

Кальцеин. Готовят смесь индикатора с KNO_3 1 : 99. Более отчетливый переход дает смесь состава: кальцеина 0,2 г, тимолфталеина 0,12 г, KNO_3 20 г.

Определение с применением мурексида

К 100 мл раствора, содержащего ~50 мг Ca(II), добавляют 10 %-ный раствор NaOH до установления pH 12 по специальной индикаторной бумажке с pH 9,5÷13,0. Добавляют раствор или сухую смесь мурексида и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода оранжевого окрашивания в фиолетовое. Титрование следует проводить быстро во избежание образования гидроксида кальция. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона соответствует 4,008 мг Ca(II).

Определение может проводиться в присутствии Mg(II) и Ba(II). Катионы Fe(III), Mn(II) (до 5 мг), а также Ti(IV) маскируются до-

бавлением триэтаноламина. Цианидом калия связываются Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pt(IV), Hg(II) и Zn(II). При большем содержании Mg(II), влияющем на переход окраски, проводят обратное титрование избытка раствора комплексона III раствором соли Ca(II).

Растворы

Мурексид

Готовят насыщенный раствор. Для этого растирают 0,1 г индикатора с несколькими миллилитрами воды. После отстаивания сливают жидкость и применяют при титровании. Раствор готовят каждый день свежим. Можно применять сухую смесь мурексида с NaCl (1 : 200).

Определение с применением калькона

К 100 мл раствора, содержащего ~50 мг Ca(II) [совместно с Mg(II)], прибавляют раствор 2,5 г KOH в 10 мл воды (или 5 мл диэтиламина). При этом Mg(II) выпадет в осадок в виде $Mg(OH)_2$, а pH раствора станет равным 12 (проверка по специальной индикаторной бумажке с pH 9,5÷13,0). После добавления 5—10 капель 0,4 %-ного раствора калькона в метаноле (или 0,2—0,4 г кальконкарбоновой кислоты в смеси с Na_2SO_4 1 : 100) титруют 0,1 М раствором комплексона III при сильном взбалтывании (лучше с магнитной мешалкой) до перехода винно-красной окраски в чисто голубую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 4,008 мг Ca(II).

Индикатор дает возможность определять Ca(II) в присутствии Mg(II). Если Mg(II) в растворе не имеется, то его следует ввести (соли Mg на кончике шпателя), так как переход окраски в присутствии Mg(II) получается более отчетливым.

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Раствор, содержащий ~50 мг Ca(II) [без Mg(II)], разбавляют водой до 100 мл. Если раствор сильно кислый, его предварительно нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH по индикаторной бумажке до pH 10÷÷11. Растворяют индикаторную буферную таблетку и добавляют 1 мл концентрированного аммиака. Сразу же титруют 0,1 М раствором комплексона III до резкого перехода окраски от красной к зеленой со слабым сероватым оттенком. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 4,008 мг Ca(II).

Индикатор дает очень четкий переход окраски. Возможно титрование 0,001 М раствором комплексона III. Мешающие Fe(III), Mn(II) и Ti(IV) маскируют добавкой триэтаноламина.

Если кальций находится в виде фосфата, то сначала к кислой среде добавляют почти все требующееся количество раствора комплексона III. Затем устанавливают pH 10÷11 по специальной индикаторной бумажке с pH 9,5÷13; добавляют индикаторную буферную таблетку, 1 мл концентрированного аммиака и дотитровывают раствор так, как описано выше.

Определение с применением кальциона

Раствор, содержащий 50—70 мг Ca(II), разбавляют водой до 100 мл; добавляют 5 мл 1 н. раствора гидроксида натрия (до установления pH 12), 0,5 мл 0,1 %-ного раствора индикатора кальциона и титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода розовой окраски раствора в голубую. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 2,004 мг Ca(II).

Примеры определений кальция

Анализ сернокислого кальция

Растворяют ~0,2 г сульфата кальция в 200 мл воды при слабом нагревании и размешивании стеклянной палочкой. К раствору добавляют 10 мл 1 н. раствора NaOH, 1 мл 0,1 %-ного раствора кальциона и титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода розовой окраски раствора в голубую.

Анализ фторида кальция

Навеску 0,12 г тонко растертой пробы растворяют при нагревании последовательно в 3 мл 3 %-ного раствора борной кислоты и 1 мл 25 %-ного раствора HCl. После полного растворения пробы объем раствора доводят водой до 100 мл, добавляют 30 мл 1 н. раствора NaOH (до pH 12), 1 мл 2 %-ного раствора флуорексона и титруют 0,05 М раствором комплексона III до резкого снижения интенсивности желтовато-зеленой флуоресценции раствора с установлением постоянного остаточного свечения, наблюдаемого при освещении ультрафиолетовыми лучами. Титрование можно проводить и при дневном освещении на черном фоне. Можно титровать также с применением метилтимолового синего.

Определение в магниевых сплавах с применением кислотного хром-синего

Растворяют 0,5 г сплава в стакане вместимостью 250 мл в 20 мл HCl (1 : 1), добавляют 3 капли концентрированной HN_3 и упаривают раствор до сиропообразного состояния. По охлаждении разбавляют 100 мл воды, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония [для осаждения Al(III) и Fe(III)] и кипятят в течение 10 мин. По охлаждении добавляют 2 мл концентрированного аммиака [для осаждения Mg(II)], 10 мл 5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия [для осаждения Cu(II), Zn(II) и Mn(II)]. После перемешивания фильтруют через двойной фильтр белая лента в мерную колбу вместимостью 500 мл. Осадок и фильтр промывают 7 раз промывной жидкостью и выбрасывают.

В колбу к фильтрату добавляют 10,0—15,0 мл 0,025 М раствора комплексона III [в зависимости от содержания Ca(II)], 100 мл концентрированного аммиака и нагревают на водяной бане в течение 30 мин, по охлаждении добавляют еще 50 мл концентрированного аммиака, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 250,0 мл раствора и выпаривают до 20 мл, добавляют 15 мл 20 %-ного раствора NaOH и нагревают еще 10 мин. После охлаждения обмывают стенки стакана 10 мл воды, добавляют к раствору 5 мл 1 %-ного раствора сульфида натрия [для осаждения следов Cu(II) и Zn(II)], две капли раствора индикатора и титруют 0,05 н. раствором хлорида кальция до перехода окраски от зеленой к сине-фиолетовой.

Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми растворами реактивов, добавляя только 2 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия, так как в этом случае нет элементов, связывающих диэтилдитиокарбаминат, а его избыток мешает титрованию. В холостую пробу вводят 0,003 г Mg(II), примерно то количество, которое необходимо для связывания избытка комплексона III.

Промывная жидкость. Смешивают 5 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония, 5 мл 5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, 2 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Определение Ca(II) и Mg(II) при их совместном присутствии

К 100 мл нейтрального раствора, содержащего Ca(II) и Mg(II), добавляют 2 мл 15 %-ного раствора NaOH и 0,2 мл 0,4 %-ного раствора кальконкарбоновой кислоты. Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III при хорошем размешивании (лучше с применением магнитной мешалки) до перехода от красно-фиолетовой окраски к чисто голубой. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 4,008 мг Ca(II).

К оттитрованному раствору добавляют 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и нагревают на водяной бане до исчезновения окрашивания. Выпавший осадок $Mg(OH)_2$ растворяют добавлением по каплям HCl(1 : 1), добавляют индикаторную буферную таблетку и 1—2 мл концентрированного аммиака. После растворения таблетки титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода красной окраски в зеленую. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 2,431 мг Mg(II). Титрование может проводиться микрометодом 0,01 *М* раствором комплексона III.

Определение общей жесткости воды

Общая жесткость выражает собой суммарное содержание растворимых в воде солей, мг-экв/л. Определяют комплексометрически суммарное содержание солей Ca(II) и Mg(II).

Выполнение определения. Отбирают пипеткой 100,0 мл исследуемой воды при малой жесткости (до 5 мг-экв/л) или 25,0—50,0 мл при средней жесткости (от 5 мг-экв/л) или 10,0 мл при высокой жесткости (<20 мг-экв/л) в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Добавляют 5 мл буферного раствора с pH 10, на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т, дистиллированной воды до 100 мл и медленно титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода красной окраски в синюю.

Жесткость воды вычисляют по формуле: $Ж = 0,05\ VK \cdot 1000/V_{OH_2} = 50\ VK/V_{H_2O}$, где V — объем израсходованного 0,05 *М* раствора комплексона III, мл; K — коэффициент нормальности 0,05 *М* раствора комплексона III; V_{H_2O} — объем исследуемой воды.

КОБАЛЬТ

Индикаторы и условия определения Co(II)

Метилтимоловый голубой. Величина pH 5÷6 при 80 °C с уротропином или pH 12 с NH_4OH. Переход окраски от синей к желтой или от синей к бесцветной.

Мурексид. Величина pH 7 с яблочнокислым аммонием; pH 8 с аммиачным буфером. Переход окраски от желтой к темно-красной. Мешают тяжелые металлы.

Нафтолфиолет. Величина pH 10÷11, с NH_4OH; 40—50 °C. Переход окраски от красно-фиолетовой к синей.

Cu-ПАН. Величина pH>3 с ацетатным буфером; температура 100 °C. Переход окраски от красной или розовой к желтой.

1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 5, с ацетатным буфером, 70—80 °C или pH 4, с ацетатным буфером и метанолом, 70 °C. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой. Sn(II), Th(IV), Zr(IV) маскируют цитратом.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 5÷6 с уротропином, 80 °C или pH 5÷6 с уротропином и о-фенантролином, 50 °C. Переход от красно-фиолетовой к желтой.

Обратное титрование солью Tl(III) или заместительное титрование солью Pb(II), pH 4,5÷5,5, с ацетатным буфером. Переход окраски от желтой к красной. Cu(II), Hg(II), Tl(III) маскируют цистином.

Эриохром черный Т. Заместительное титрование [Mn(ЭДТА)⁻]. Нагретый и охлажденный раствор, величина pH 10 с NH_4OH и аскорбиновой кислотой. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование солью Mn(II), Zn(II) или Mg(II); величина pH 9÷10, аммиачный буфер [в случае титрования солью Mn(II) добавляют аскорбиновую кислоту]. Переход окраски от синей к фиолетовой или красно-фиолетовой.

Дитизон. Обратное титрование солью Zn(II); величина pH 4,5, 50 % этанола, ацетатный буфер. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Торон. Величина pH 5,5÷6,5; с $NaHCO_3$. Обратное титрование солью La(III). Переход окраски от желто-оранжевой к оранжевой.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к синей.

Индикаторы и условия определения Co(III)

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солью Th(IV); величина pH 2; среда HNO_3 с H_2O_2. Переход окраски от желтой к красной.

Кальцеин. Обратное титрование солью Cu(II); величина pH 9,5; аммиачный буфер с H_2O_2. Зеленая флуоресценция после ультрафиолетового освещения.

Определение Co(II) в растворах

Определение с применением мурексида

В кислом растворе, содержащем ≤25 мг Co(II) в 100 мл, устанавливают pH 6 добавкой 1 *М* раствора аммиака (по специальной универсальной бумажке с pH 5,4÷7,0). После добавки нескольких капель насыщенного раствора мурексида возникает желто-оранжевая окраска. Добавляют еще 1 *М* раствор аммиака до перехода окраски в желтую. Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III из микробюретки до перехода окраски в фиолетовую. При титровании может произойти переход желтой окраски в оранжевую вследствие малой буферной емкости раствора и большого изменения pH. В этом случае снова добавляют 1 *М* раствор аммиака до появления желтой окраски и продолжают титрование до получения фиолетовой окраски. Титрование можно проводить 0,01 *М* раствором комплексона III. Тяжелые металлы мешают титрованию. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 5,893 мг Co.

Растворы

Аммиак. 1 *М* раствор. Смешивают 70 мл концентрированного аммиака с 930 мл воды.

Мурексид. Насыщенный раствор. Приготовление см. с. 236.

Определение с применением брензкатехинового фиолетового

К нейтральному раствору, содержащему 5 6 мг Co(II) в 100 мл, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 8,9 и 0,2—0,3 мл 0,1 %-ного водного раствора индикатора брензкатехинфиолетового. Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода синей окраски в красно-фиолетовую (из микробюретки). 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 5,893 мг Co.

Буферный раствор с pH 8,9

Смешивают равные объемы 1 *М* растворов хлорида аммония и аммиака.

Определение с применением ксиленолового оранжевого

К 200 мл раствора, содержащего ~25 мг Co(II) и нагретого до кипения, добавляют кристаллический ацетат натрия или уротропин (гексаметилентетрамин) до установления pH 5÷6 по индикаторной бумажке с pH 5,5÷9,0. Добавляют 0,1 мл 0,5 %-ного водного раствора индикатора ксиленолового оранжевого (или сухую смесь с KNO_3 1 : 99). Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски раствора от фиолетовой к желтой. 1 мл раствора 0,1 *М* комплексона III соответствуют 5,893 мг Co.

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Обратное титрование. К почти нейтральному раствору, содержащему 5—6 мг Co(II) в 100 мл раствора, добавляют 5 мл 0,1 *М* раствора комплексона III. Если раствор был кислым, его нейтрализуют добавкой по каплям 10 %-ного раствора NaOH по универсальной индикаторной бумажке с pH 1÷10. После растворения индикаторной буферной таблетки добавляют 1 мл концентрированного аммиака и титруют 0,1 *М* раствором соли цинка до резкого перехода окраски от зеленой к красной. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 5,893 мг Co.

Определение может проводиться титрованием 0,01 *М* раствором комплексона III и 0,01 *М* раствором соли цинка. Не рекомендуется определять большие количества Co(II), так как мешает окраска аммиачного комплекса кобальта. Раствор всегда следует разбавлять до концентрации 5—6 мг/100 мл. Лучшие результаты методика дает тогда, когда Co(II) отделен от мешающих элементов (например, кобальт-пиридин-роданидным методом).

Примеры определений кобальта

Определение в оксиде кобальта

Растворяют 0,1 г оксида кобальта в 1 мл смеси концентрированных HNO_3 и HCl (1 : 3) при нагревании на водяной бане в фарфоровой чашке, закрытой часовым стеклом. Часовое стекло обмывают 2—3 мл воды в чашку и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку добавляют 1 мл 16 %-ного раствора H_2SO_4 и выпаривают до прекращения выделения паров SO_3. Остаток растворяют в 10—15 мл воды, раствор переводят в колбу для титрования и разбавляют водой до 100 мл. Раствор нагревают до кипения, добавляют к нему (горячему) 5 мл буферного раствора с pH 5,5÷6,0, 0,3 мл 0,1 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода окраски раствора от фиолетовой к оранжевой. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 2,947 мг Co.

Определение в карбонате кобальта

Растворяют 0,2 г углекислого кобальта в 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl с добавлением 2 мл воды при нагревании на водяной бане. Раствор разбавляют до 100 мл водой, нагревают до кипения, добавляют 5 мл буферного раствора с pH 5,5÷6,0 и продолжают определение, как в оксиде кобальта.

Буферный раствор с pH 5,5÷6,0

Растворяют 550 г ацетата натрия в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. К этому раствору прибавляют 100 мл 1 н. раствора уксусной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

ЛАНТАН

Определение La(III) в растворах

Определение с применением дитизона

Раствор, содержащий 0,1 г La(III), разбавляют до 30 мл водой, добавляют к нему 10 мл 0,1 *М* раствора комплексона III и выдерживают на водяной бане в течение 15 мин. После охлаждения добавляют 10 мл стандартного буферного раствора с pH 4,62, 50 мл метанола и 0,5 мл 0,05 %-ного раствора дитизона в метаноле. Проверяют pH раствора по специальной индикаторной бумажке с pH 3,8—5,4 (pH должен быть 4,6). После этого титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до появления фиолетовой окраски. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 13,891 мг La.

Стандартный буферный раствор с pH 4,62

Готовят смешиванием равных объемов 2 н. раствора ацетата натрия и 2 н. раствора уксусной кислоты.

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Раствор, содержащий 0,1 г La(III), разбавляют водой до 100 мл. Устанавливают pH 6 добавкой ацетата натрия или гексаметилентетрамина (уротропина) по универсальной индикаторной бумажке с pH 1÷10. Добавляют 50—100 мг индикатора ксиленолового оранжевого (смесь с KNO_3 1 : 99) и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до появления чисто желтой окраски. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 13,891 мг La.

Можно провести титрование другим способом. К раствору, содержащему 150—200 мг La(III), добавляют воды до 100 мл, 5 мл буферного раствора с pH 5,5÷6,0, 0,5 мл 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода малиновой окраски раствора в лимонно-желтую. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 6,946 мг La.

МАГНИЙ

Индикаторы и условия определения

Арсеназо. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от фиолетовой к оранжевой.

Бериллон II. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от сине-фиолетовой к фиолетово-красной.

Хромазурол С. Величина pH 10,5, с буфером, $NH_4OH — NH_4NO_3$ или pH 11 с аммиаком. Переход окраски от грязно-красной или фиолетовой к желто-зеленой или желтой.

Эриохром черный А. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром черный Т. Величина pH 10; аммиачный буфер, раствор может быть теплым. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование раствором соли Zn(II). Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от синей к винно-красной.

Эриохром синий SE. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром темно-синий B. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Металлфталеин. Величина pH 10÷11; аммиак с этанолом. Переход окраски от красной к розовой или бесцветной.

Метилтимоловый синий. Величина pH 10÷11,5; с аммиаком. Переход окраски от синей к серой.

Нафтолфиолет. Величина pH 10÷11, с аммиаком. Переход окраски от красно-фиолетовой к синей.

Cu-Нафтилазоксин C. Величина pH 10; аммиачный буфер и 80 % этанола. Переход окраски от желто-оранжевой к розовой.

Cu-ПАН. Величина pH 9÷10; аммиачный буфер, 50 °C. Переход окраски от красной к желтой.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от желто-красной к фиолетовой.

Определение Mg(II) в растворе

Определение с применением эриохрома черного T

Раствор, содержащий 30—40 мг Mg(II), разбавляют водой до 100 мл добавляют 5 мл буферного раствора с pH 9,5÷10, 0,1 г смеси эриохрома черного T с NaCl (1 : 99) и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. 1 мл 0,05 M раствора комплексона III соответствует 1,216 мг Mg(II).

Титрование можно проводить в присутствии 0,5 мл 0,05 %-ного раствора бериллона II, наблюдая переход окраски от фиолетово-синей в красно-фиолетовую. Для маскировки тяжелых металлов добавляют кристаллик Na_2S или KCN.

Буферный раствор с pH 9,5÷10

Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, прибавляют к полученному раствору 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Раствор, содержащий ~50 мг Mg(II), разбавляют до 100 мл водой. Если раствор сильнокислый, его нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH по лакмусовой бумажке. Растворяют индикаторную буферную таблетку, затем добавляют 1 мл концентрированного аммиака. Титруют 0,1 M раствором комплексона III до отчетливого перехода окраски от красной к зеленой. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 2,431 мг Mg(II).

Титрование возможно 0,001 M раствором комплексона III, так как переход окраски очень отчетлив. Совместно титруются щелочноземельные металлы; Fe(III), Mn(II) и до 5 мг Al(III) могут маскироваться триэтаноламином [определение Mg(II) и Ca(II) при их совместном присутствии, см. с. 237.

Определение Mg(II) и Zn(II) при их совместном присутствии

Сначала титруют сумму Mg(II) и Zn(II) с применением индикаторной буферной таблетки; затем в другой аликвотной части Zn(II) маскируют добавкой фторида аммония и титруют Mg(II).

Выполнение определения. Слабокислый раствор, содержащий соли Mg(II) и Zn(II), разбавляют в мерной колбе до метки. Отбирают аликвотную часть раствора, разбавляют ее до 100 мл. Растворяют индикаторную буферную таблетку, добавляют 1 мл концентрированного аммиака. pH раствора должен быть 10—11 (проверяют по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0; выпускается в ГДР). Титруют сумму Mg(II) и Zn(II) 0,1 M раствором комплексона III до перехода окраски в зеленую.

Отбирают вторую аликвотную часть раствора в колбу для титрования, как и в первый раз, добавляют 3 г фторида аммония и равный объем этанола или метанола. Растворяют индикаторную буферную таблетку и добавляют 1 мл концентрированного аммиака; pH раствора должен быть 10—11. Титруют Zn(II) 0,1 M раствором комплексона III до перехода окраски в зеленую. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 6,537 мг Zn(II) или 2,431 мг Mg(II).

Титрование можно провести другим способом. Раствор, содержащий Zn(II) и Mg(II) [или Ca(II)], разбавляют до 100 мл водой. Добавляют 0,05 мл 1 %-ного раствора гексацианоферрата (III) калия, 0,15 мл 1 %-ного раствора индикатора 3,3′-диметилнафтидина в концентрированной уксусной кислоте и 3 мл 1 M раствора ацетата натрия. pH раствора должен быть 5—6, проверку проводят по универсальной индикаторной бумажке с pH 1÷10; в случае необходимости добавляют по каплям концентрированную HCl. Раствор должен иметь фиолетовую окраску. Титруют 0,1 M раствором комплексона III до обесцвечивания. Под конец титрования раствор добавляют очень медленно. Конечную точку титрования устанавливают через 1 мин после добавления последней капли титрующего раствора, наблюдая за полным исчезновением розовой окраски. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 6,537 мг Zn(II).

После окончания титрования Zn(II) раствор нейтрализуют по универсальной индикаторной бумажке и растворяют в нем две индикаторные буферные таблетки. Добавляют 2 мл концентрированного аммиака, проверяют pH раствора, который должен быть 10—11 по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0. Титруют 0,1 M раствором комплексона III до перехода окраски раствора в зеленую. 1 мл 0,1 M раствора комплексона III соответствует 2,431 мг Mg(II) или 4,008 мг Ca(II).

Если в растворе присутствуют одновременно Mg(II) и Ca(II), то титруются они совместно. Определяют Ca(II) из отдельной порции раствора с мурексидом или кальконкарбоновой кислотой, как описано на с. 236, по разности результатов титрования находят Mg(II).

Примеры определений магния

Определение во фториде магния

К 0,1 г пробы в платиновую чашку прибавляют 1 мл 3 %-ного раствора борной кислоты, 8 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до полного удаления H_2SO_4. Сухой остаток растворяют при нагревании в 20 мл воды, после охлаждения раствор переводят в колбу для титрования и разбавляют до 100 мл. Прибавляют 5 мл буферного раствора с pH 9,5÷10, 0,1 г индикатора эриохрома черного T (смесь с NaCl 1 : 100) и титруют 0,05 M раствором комплексона III до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой к синей. 1 мл 0,05 M раствора комплексона III соответствует 3,116 мг MgF_2.

Определение в алюминиевых сплавах

Растворяют 1 г сплава (при содержании Mg>3 % навеска 0,5 г) в 40—50 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия (для высококремнистых сплавов берут 40 %-ный раствор NaOH). Растворение ведут сначала на холоду, затем при нагревании. После прекращения выделения пузырьков водорода, что указывает на окончание растворения, к раствору добавляют 200 мл кипящей воды, дают нерастворившемуся остатку отстояться и теплый раствор фильтруют через два фильтра (белая лента). Стакан и остаток на фильтрах промывают 5—6 раз горячим 2 %-ным раствором NaOH. Фильтрат, содержащий алюминий, цинк, молибден, олово и бериллий, выбрасывают.

Фильтры с остатком переносят в стакан, в котором проводилось растворение, и добавляют 30 мл горячей смеси кислот. Затем фильтр измельчают стеклянной палочкой и нагревают раствор до полного растворения остатка. К раствору прибавляют 40 мл воды, обмывая стенки стакана, и фильтруют его в мерную колбу вместимостью 250 мл через воронку с небольшим ватным тампоном из ваты, чтобы отделить бумагу фильтров. Стакан и воронку промывают 5—6 раз горячей водой. Затем в мерную колбу добавляют 15 мл 10 %-ного раствора хлорида аммония и нейтрализуют по каплям 20 %-ным раствором NaOH до слабокислой реакции по бумажке конго. Если при этом выпадает осадок гидроксидов Fe(III) и Mn(II), то на это не обращают внимания. Нейтрализацию проводят точно, чтобы цвет бумажки конго менялся от красного к сиреневому от одной капли кислоты. Цвет бумажки меняется не сразу, поэтому в конце нейтрализации нужно выждать 20—30 с. К нейтрализованному раствору (pH 4,0÷4,5, цвет бумажки сиреневый) медленно добавляют при перемешивании 60 мл холодной буферной смеси с pH 9,57 и 80 мл 5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия (для отделения остальных мешающих элементов). Объем раствора с осадком доводят до метки. После перемешивания и отстаивания раствор фильтруют через складчатый фильтр белая лента и сухую воронку, первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают пипеткой или мерной колбой 25,0 или 100,0 мл фильтрата в колбу для титрования вместимостью 250 мл; разбавляют раствор горячей водой до 100 мл (или подогревают до 40—60 °C), добавляют 5—8 капель 0,5 %-ного водного раствора индикатора кислотного хром-темно-синего, а также 6—8 капель концентрированного аммиака. Титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода окраски от розовой к фиолетово-синей. Титрование заканчивают, когда от прибавления капли раствора комплексона III окраска раствора больше не изменяется. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 1,216 мг Mg(II).

Растворы

Смесь кислот. Смешивают 300 мл HCl (1 : 2) с 10 мл HNO_3 (1 : 1).

Буферная смесь, pH 9,57. Смешивают 800 мл 0,1 н. раствора тетраборнокислого натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (19,072 г/л) с 200 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Для сплавов, содержащих <0,8 % Mn, можно применять 2 %-ный раствор тетраборнокислого натрия, pH такого раствора 9,26.

МАРГАНЕЦ

Индикаторы и условия определения

Кальцеин. Величина pH 8—11, с NH_2OH (гидроксиламином), с аммиачным буфером или аммиаком. Желто-зеленая флюоресценция после ультрафиолетового освещения.

Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 7, с ацетатом аммония. Зеленая ультрафиолетовая флюоресценция.

Калькон. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром черный А. Величина pH 10; с аскорбиновой кислотой и аммиачным буфером. Переход окраски от розовой к голубой.

Эриохром черный Т. Величина pH 9÷10; аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой или NH_2OH (гидроксиламином); тартратный буфер, 60—80 °C; с триэтаноламином. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование солью Mg(II) или Zn(II). Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от синей к красной.

Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$]. Величина pH 10; аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой. Переход окраски от красной к синей.

Метилтимоловый голубой. Величина pH 6,0÷6,5, с уротропином; pH 11,5, с аммиаком, NH_2OH (гидроксиламином) и тартратом. Переход окраски от голубой к желтой или от желтой к зеленой.

Нафтолфиолет. Величина pH 10, с NH_2OH (гидроксиламином) и аммиачным буфером. Переход окраски от красно-фиолетовой к синей.

Нафтилазоксеин. Величина pH 6,7÷7,0, с ацетатом аммония. Переход окраски от желтой к красной.

Cu-ПАН. Величина pH 10, аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой и тартратом; 50 °C. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР). Величина pH 9, аммиачный буфер или pH 9,0÷9,5; аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой. Переход окраски от красной или оранжевой к желтой.

Тимолфталексон. Величина pH 10÷11, с аммиаком и NH_2OH (гидроксиламином). Переход окраски от голубой к бесцветной. Мешающий Cr(III) маскируют аскорбиновой кислотой.

Обратное титрование солью Ca(II). Величина pH 12 с KOH или NaOH. Переход окраски от серой к синей.

Бериллон II. Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$]. Величина pH 10, аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой или NH_2OH (гидроксиламином). Переход окраски от сине-фиолетовой к красно-фиолетовой.

Металлфталеин. Обратное титрование солью Mn(II). Величина pH 10÷11, аммиачный буфер. Переход окраски от слабо-розовой к темно-красной.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II). Велична pH 4,5, ацетатный буфер, 60 °C; pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от серой или желтой к синей.

Определение Mn(II) в растворе

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

К раствору, содержащему до 30 мг Mn(II), добавляют 2—5 мл 5 %-ного раствора калия — натрия виннокислого и 1,5—2 мл концентрированного аммиака. На кончике шпателя добавляют аскорбиновой кислоты, нагревают до 70—80 °C и растворяют индикаторную буферную таблетку (выпускаются в ГДР). pH раствора должен быть 10—11 (проверяют по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0; выпускаются в ГДР). Медленно титруют 0,1 М раствором комплексона III

до перехода красной окраски в зеленую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 5,494 мг Mn(II).

При больших содержаниях Mn(II) определение можно провести обратным титрованием. Для этого к раствору соли Mn(II) добавляют точно отмеренный объем 0,1 М раствора комплексона III с избытком. Добавляют несколько кристалликов аскорбиновой кислоты, 1,5 мл концентрированного аммиака и индикаторную буферную таблетку. Титруют 0,1 М раствором сульфата цинка до перехода зеленой окраски в красную.

Двухвалентные металлы и большие количества железа мешают титрованию и должны быть предварительно отделены.

Определение с применением метилтимолового синего

Раствор, содержащий ~80 мг Mn(II), разбавляют водой до 100 мл; добавляют 5 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и перемешивают. После добавления 5 мл буферного раствора с pH 9,5÷÷10 прибавляют 0,1 г индикатора метилтимолового синего (смесь с KNO_3 1 : 100). После полного растворения смеси титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода голубой окраски раствора в серую. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 2,747 мг Mn(II).

Буферный раствор с pH 9,5÷10

Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, к полученному раствору добавляют 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Примеры определений марганца

Определение в карбонате марганца

Растворяют ~0,16÷0,18 г углекислого марганца в 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl с добавлением 2—3 мл воды. Разбавляют раствор до 100 мл водой и ведут далее анализ, как описано выше, с применением метилтимолового синего.

Определение в ферромарганце

Растворяют 0,1 г пробы в 20 мл HNO_3 (1 : 1) в фарфоровой чашке вместимостью 250 мл. Раствор выпаривают до 2—3 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl и нагревают еще 2—3 мин. Разбавляют раствор до 100—120 мл, добавляют 20 мл маскирующего раствора и концентрированный аммиак до pH 10 (20—25 мл). Добавляют индикатор метилтимоловый синий (смесь с KCl 1 : 100) и титруют 0,05 М раствором комплексона IV до перехода окраски от синей к розовой. Определяют 75—80 % Mn со стандартным отклонением ±0,17 %; время определения 20—25 мин *.

Растворы

Маскирующий раствор. Растворяют в 250 мл воды 25 г солянокислого гидроксиламина [для поддержания Mn(II) в двухвалентном состоянии], 12,5 г фторида аммония [для связывания Ca(II)], 6,25 г калия — натрия виннокислого [для комплексования Mn(II)], 50 мл триэтаноламина [для маскировки Fe(III)], нейтрализуют концентрированной HCl до pH 6 и разбавляют водой в мерной колбе до 500 мл.

---

* *Каролев Асен и др.:* Пер. с болг. София: Металлургия, 1976, 31, № 7, с. 18—20.

Раствор 0,05 М комплексона IV. Растворяют 18,218 г комплексона IV (циклогександиамин-(1,2)-тетрауксусной кислоты) в 200 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Определение Fe(III) и Mn(II) при их совместном присутствии

Титруют Fe(III) с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора в присутствии Mn(II). Затем после добавки солянокислого гидроксиламина и триэтаноламина титруют Mn(II) с индикаторной буферной таблеткой. Титрование проводят раствором комплексона IV, так как он образует более устойчивые комплексы. Рекомендуют вести определения малых количеств катионов, так как мешает собственная окраска образующихся комплексов.

Выполнение определения. В растворе, содержащем Fe(III) и Mn(II), устанавливают pH 2 по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 0,5÷5,0. Добавляют 1 мл 5 %-ного водного раствора сульфосалициловой кислоты, разбавляют водой до 250 мл, нагревают до 40 °C и медленно титруют 0,1 М раствором комплексона IV до исчезновения красной окраски. 1 мл 0,1 М раствора комплексона IV соответствует 5,585 мг Fe(III).

Для определения Mn(II) к оттитрованному раствору добавляют 0,1—0,2 мл избытка 0,1 М раствора комплексона IV, немного солянокислого гидроксиламина, несколько миллилитров триэтаноламина, индикаторную буферную таблетку, 2 мл концентрированного аммиака и сразу же титруют 0,1 М раствором комплексона IV до перехода окраски в желто-зеленую. На переход окраски оказывает влияние желтый цвет образовавшегося комплекса Fe(III) с комплексоном IV. Рекомендуют pH титруемого раствора проверять по бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0 (pH должен быть 10—11). 1 мл 0,1 М раствора комплексона IV соответствует 5,494 мг Mn.

Раствор 0,1 М комплексона IV

Растворяют 36,436 г комплексона IV в 200 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют раствор водой до 1 л в мерной колбе.

МЕДЬ

Индикаторы и условия определения

Кальцеин. Величина pH 10÷11, с аммиаком или аммиачным буфером. Желто-зеленая ультрафиолетовая флуоресценция.

Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 4,5÷9,5. Зеленая ультрафиолетовая флюоресценция.

Хромазурол С. Величина pH 8÷10 с аммиаком или pH 6÷6,5 с ацетатом натрия. Переход окраски от синей к фиолетовой или к зеленой; от фиолетовой к желтой. Мешают Al(III) и Fe(III), их отделяют осаждением аммиаком или маскируют фторидом.

Эриохром черный А. Величина pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от фиолетовой к синей.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Mg(II) или Mn(II). Величина pH 10, аммиачный буфер; pH 6,5, ацетатный буфер и аскорбиновая кислота. Переход окраски от синей к красно-фиолетовой.

Метилентимоловый голубой. Величина pH 11,5; с аммиаком. Переход окраски от синей к бесцветной или серо-зеленой.

Мурексид. Величина pH 7÷8, аммиачный буфер; pH 4, ацетатный буфер. Переход окраски от оранжевой к красной. Мешает Fe(III), его маскируют F^-.

Нитрозо-Р-соль. Величина pH 4÷5; ацетатный буфер. Переход окраски от золотистой к зеленой.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 3; с CH_3COOH, 100 °С; pH 9÷10, аммиачный буфер, 50 °С. Переход окраски от фиолетовой к желтой. Fe(III) маскируют F^-.

Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 3,5; с CH_3COOH, 80 °С. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАН). Величина pH 4,4; с бифталатом; pH 5; с ацетатным буфером; pH 6÷7; с уротропином; pH 11,5; с аммиаком. Переход окраски от светло-красной к желтой или зеленой. Мешают посторонние катионы.

Фенолфталеин с $NaNO_2$. Величина pH 4÷5; ацетатный буфер, горячий раствор. Переход окраски от розовой к сине-зеленой.

Салициловая или сульфосалициловая кислота с $NaNO_2$. Величина pH 4÷5; ацетатный буфер, нагретый и охлажденный раствор. Переход окраски от винно-красной к сине-зеленой.

Торон. Обратное титрование солью La(III). Величина pH 5÷6 с $NaHCO_3$. Переход окраски от зеленой к оливково-зеленой.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солью Pb(II) или Tl(III). Величина pH 5÷6, с уротропином; горячий раствор; pH 4,0÷÷5,5; с ацетатом аммония. Переход окраски от желтой к красной.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от зеленой к синей.

Определение Cu(II) в растворах

Определение с применением хромазурола С

К нейтральному раствору, содержащему ~30 мг Cu(II) в 100 мл, добавляют 5 мл 2 *М* раствора ацетата натрия. pH раствора должен быть равен ~6 (проверяют по универсальной индикаторной бумажке). После добавления 0,3 мл 0,4 %-ного раствора хромазурола С титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от синей к зеленой. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 6,354 мг Cu(II).

Если в растворе содержится Cu(I), раствор предварительно нагревают с 0,5 мл концентрированной HNO_3. После охлаждения нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до начала появления синей окраски аммиачного комплекса, добавляют 5 мл 2 *М* раствора ацетата натрия и далее ведут анализ, как описано выше. Если в растворе имеется смесь Cu(I) и Cu(II) в сильноаммиачной среде, то следует удалить аммиак и соли аммония выпариванием, поскольку высокое содержание солей аммония мешает определению.

Методика позволяет определять Cu(I) в присутствии Cu(II). Для этого сначала определяют Cu(II) описанным способом под током азота. Затем в другой аликвотной части раствора окисляют Cu(I) нагреванием с HNO_3 и титруют суммарное количество солей меди.

Определение с применением мурексида

Раствор пробы, содержащий не более 20 мг Cu(II) в 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1 : 5) до растворения осадка гидроксидов. Избытка аммиака следует избегать, pH раствора не должен превышать 8 по

универсальной индикаторной бумажке. В случае необходимости pH снижают добавлением сухого хлорида аммония. После добавления 1—2 капель насыщенного раствора мурексида титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода желто-оранжевой окраски раствора в ярко-фиолетовую. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 0,6354 мг Cu(II). Методика применима для микроопределений в отсутствие посторонних ионов, кроме щелочных металлов.

Определение с применением 4-(пиридил-2-азо)-резорцина (ПАР)

К слабокислому или нейтральному раствору, содержащему ~50 мг Cu(II) в 100 мл, добавляют 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl и 2 г ацетата аммония. Добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного водного раствора индикатора ПАР и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода желто-красной окраски через фиолетовую к зеленой. Под конец титрования раствор комплексона III добавляют медленно. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 6,354 мг Cu(II).

Определение с применением глицинтимолового синего

Раствор, содержащий 20—25 мг Cu(II), разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл буферного раствора pH 5,5÷6,0, 0,5 мл 0,1 %-ного водного раствора глицинтимолового синего и титруют из микробюретки 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода синей окраски раствора в желтовато-зеленую. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 3,177 мг Cu(II).

Определение с применением флуорексона

Нейтральный раствор, содержащий 80—100 мг Cu(II), разбавляют водой до 100 мл; прибавляют 5 мл аммонийного буферного раствора с pH 9,5÷10, а также 1 мл 0,1 %-ного раствора флуорексона и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до появления неисчезающей зеленой флуоресценции, появляющейся при освещении ультрафиолетовыми лучами. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона соответствует 3,177 мг Cu(II).

Растворы

Буферный раствор, pH 5,5÷6,0. Растворяют 550 г ацетата натрия в воде, разбавляют раствор водой до 1 л и прибавляют к нему 100 мл 1 н. раствора уксусной кислоты.

Буферный раствор, pH 9,5÷10,0. Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, прибавляют к раствору 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют раствор водой до 1 л.

Примеры определений меди

Определение в сплаве с алюминием

Растворяют 1 г бинарного сплава (с содержанием Cu 40—50 %) в 40 мл смеси кислот [смесь 350 мл H_2SO_4 (1 : 3) с 200 мл HNO_3 (1 : 1)]. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют воды 50 мл, 15 мл 3,5 %-ного раствора фторида натрия, на кончике шпателя индикатора мурексида (смесь с NaCl 1 : 100). Титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода желтой окраски раствора в ярко-фиолетовую. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 3,177 мг Cu(II).

Титрование можно провести без добавления фторида натрия. Порцию раствора разбавляют водой до 50 мл и нейтрализуют концентрированным аммиаком по каплям до появления мути осадка гидроксида алюминия, который растворяют добавкой 1—2 капель концентрированной HCl. Далее добавляют индикатор мурексид до появления золотистой окраски и титруют раствором комплексона III до перехода в фиолетовый цвет. В конце титрования окраска изменяется от желтой до зеленой, затем раствор почти обесцвечивается и становится фиолетовым. Титр раствора комплексона III должен устанавливаться в тех же условиях.

Определение Pb(II) и Cu(II) при их совместном присутствии

Сначала титруют сумму Pb(II) и Cu(II) с индикатором мурексидом. Затем после маскировки Cu(II) цианидом калия титруют Pb(II) с индикатором эриохромом черным Т в отдельной порции. Содержание Cu(II) определяют по разности.

Выполнение определения. К кислому раствору, содержащему ионы Pb(II) и Cu(II), добавляют 1 г винной кислоты и концентрированный аммиак до получения интенсивной синей окраски. Большого избытка аммиака следует избегать. Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в колбу для титрования, разбавляют водой, добавляют индикатор мурексид (1—3 капли насыщенного водного раствора) и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до перехода окраски от желтой к фиолетовой. Расход раствора комплексона III соответствует сумме содержаний Pb(II) и Cu(II).

Отбирают вторую аликвотную часть раствора в другую колбу для титрования. Добавляют на кончике шпателя цианид калия до обесцвечивания раствора и 10—15 мл буферного раствора pH 10, 0,1—0,2 г индикатора эриохрома черного Т (смесь с NaCl 1 : 100) и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до перехода окраски от винно-красной к чисто-голубой. Расход раствора соответствует содержанию Pb(II). 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 20,719 мг Pb(II) или 6,354 мг Cu(II). Приготовление буферного раствора, pH 10, см. с. 229.

Определение Zn(II) и Cu(II) при их совместном присутствии

Сначала определяют сумму Zn(II) и Cu(II) с индикатором ПАР. Затем оба катиона при pH 10 переводят в цианидные комплексы. Комплекс цинка затем разрушают формальдегидом, в то же время комплекс меди сохраняется и титрованию Zn(II) не мешает.

Выполнение определения. К аликвотной части слабокислого (или нейтрального) раствора, которая может содержать ~50 мг смеси Zn(II) и Cu(II) в 100 мл, добавляют 0,5 мл 25 %-ного раствора HCl и 2 г ацетата аммония. Добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора ПАР [4-(пиридил-2-азо)-резорцина] и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до отчетливого перехода красной окраски в лимонно-желтую. Под конец титрование замедляют. Расход раствора комплексона III соответствует сумме содержаний Zn(II) и Cu(II).

Отбирают вторую такую же аликвотную часть, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 10 и малыми порциями кристаллический цианид калия до перехода окраски раствора в желтую. Дальнейшее добавление цианида не изменяет цвета раствора. Добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т (смесь с NaCl 1 : 100) или его несколько капель свежеприготовленный раствор (0,2 г в смеси 15 мл триэтаноламина и 5 мл этанола). Раствор приобретает голубую окраску, после добавления нескольких капель 35 %-ного раствора формальдегида окраска переходит в винно-красную. Формальдегид добавляют очень осторожно, так как при его большом избытке окраска при титровании не изменяется. Сразу же титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до голубой окраски. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 6,537 мг Zn(II) или 6,354 мг Cu(II). Содержание меди определяют по разности результатов титрований.

НАТРИЙ

Метод основан на осаждении Na(I) цинкуранилацетатом и определении цинка после отделения осадка и связывания урана в карбонатный комплекс.

Выполнение определения. К нейтральному или слабоуксуснокислому раствору, содержащему ~25 мг Na(I), добавляют раствор цинкуранилацетата. На каждый миллиграмм Na(I) следует добавлять 2—3 мл раствора. Через 12 ч отстаивания на льду осадок отфильтровывают через стеклянный или фарфоровый фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием и промывают 3—4 раза этанолом, фильтрат выбрасывают. Оставшийся в стакане осадок растворяют в 10—20 мл 1 н. раствора HCl при нагревании на водяной бане. Этот раствор медленно пропускают через фильтрующий тигель до полного растворения осадка, затем промывают тигель 4—5 раз водой. Фильтрат и промывные воды объединяют и нейтрализуют свежеприготовленным или сохраняющимся в полиэтиленовой посуде 10 %-ным раствором карбоната аммония. Добавляют избыток раствора карбоната аммония 2—3 мл, чтобы полностью закомплексовать уран в виде карбонатного комплекса и удержать его в растворе. Добавляют 1—2 индикаторные буферные таблетки и 2—4 мл концентрированного аммиака, титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до появления зеленой окраски. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 2,299 мг Na(I).

Растворы

Цинкуранилацетата, раствор А. Растворяют 10 г уранилацетата в 2 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании. Раствор разбавляют водой до 50 мл.

Раствор Б. Смачивают 30 г цинкацетата 1 мл ледяной уксусной кислоты и растирают смесь, затем растворяют в 50 мл воды. Теплые растворы А и Б объединяют, добавляют немного раствора NaCl, дают осадку отстояться в течение 24 ч, раствор фильтруют.

НИКЕЛЬ

Индикаторы и условия определения

Хромазурол С. Величина pH 8, с пиридином и аммиаком; переход окраски от синей к фиолетовой. pH 11, с аммиаком; переход окраски от синей к желтой.

Дитизон. Величина pH 5, с 20 % пиридина или pH 4,5, с 60 % этанола. Переход окраски от красной к желто-зеленой.

Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 4,5; ацетатный

буфер, 40—50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Эриохром черный А. Величина pH 10, аммиачный буфер, 80 °С. Переход окраски от фиолетовой к синей.

Эриохром синий SE. Величина pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от красной или фиолетовой к синей.

Эриохром красный В. Величина pH 4÷6, ацетатный буфер или pH 9÷11,5, аммиачный буфер, 80 °С. Переход окраски от розовой к слабо-желтой.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Zn(II) или Mg(II) или Mn(II). Величина pH 10, аммиачный буфер; pH 9, аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой. Переход окраски от синей к красно-фиолетовой или фиолетовой.

Заместительное титрование [Mn(ЭДТА)$^-$]. Нагретый и охлажденный раствор, величина pH 10 с аммиаком и аскорбиновой кислотой. Переход окраски от красной к синей.

Мурексид. Величина pH 8,5÷9,5, аммиачный буфер или pH 10÷÷10,5; с аммиаком. Переход окраски от желто-оранжевой к сине-фиолетовой. Мешают: Cd(II), Co(II), Zn(II). Hg(II) маскируют KI. РЗЭ маскируют F^-.

Мурексид с эриохромом черным Т. Величина pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от оранжевой к фиолетовой.

Нитрозо-Р-соль. Величина pH 5÷5,3, ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к слабо-зеленой.

1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH 4, с 25 % диоксана или метанола, 50—70 °С. Переход окраски от красной или красно-фиолетовой к желтой.

Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 5, ацетатный буфер, 80 °С. Переход окраски от желтой к фиолетовой.

Cu-ПАН. Величина pH >3, ацетатный буфер. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

4-(2-Пиридил-азо)-резорцин-(ПАР). Величина pH 5, ацетатный буфер, 90 °С. Переход окраски от красной к желтой.

Салициловая кислота с $NaNO_2$. Нагретый и охлажденный раствор, величина pH 5÷5,3, ацетатный буфер. Переход окраски от красно-оранжевой к желто-зеленой.

Ализарин С. Обратное титрование солью Th(IV). Величина pH 2,7÷2,9, ацетатный буфер с монохлоруксусной кислотой. Переход окраски от зеленой к коричневой.

Металлфталеин. Обратное титрование солью Ca(II). Величина pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от бесцветной к темно-красной.

Сульфосалициловая кислота. Обратное титрование солью Fe(III). Величина pH 5, ацетатный буфер. Переход окраски от желто-зеленой к оранжевой.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солью Bi(III), Th(IV) или Tl(III). Величина pH 2, аммиачно-формиатный буфер; pH 3÷4, с ацетатом аммония; pH 4÷5, ацетатный буфер, горячий раствор. Переход окраски от желтой к красной.

Цинкон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от желтой к оранжево-синей.

Определение Ni(II) в растворах

Определение с применением мурексида

Кислый раствор соли Ni(II), содержащий ≤15 мг в 100 мл, нейтрализуют концентрированным аммиаком до образования аммиачного комплекса никеля. Добавляют насыщенный раствор мурексида до появления ярко-желтой окраски. Если при этом проявляется оранжево-желтая окраска, то это означает, что pH раствора составляет <10, и необходимо добавить еще концентрированного аммиака до ярко-желтой окраски. Раствор разбавляют и титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски в фиолетовую.

Перед конечной точкой титрования добавляют еще несколько миллилитров концентрированного аммиака. Продолжают медленно титровать до перехода цвета раствора в яркий сине-фиолетовый. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 5,871 мг Ni(II). Титрование может проводиться 0,01 М раствором комплексона III или обратным титрованием 0,01 М раствором соли Zn(II).

Определение с применением брензкатехинфиолета

К нейтральному раствору, содержащему ~30 мг Ni(II) в 100 мл, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 8,9 и 0,2—0,3 мл раствора индикатора брензкатехинфиолета (0,1 %-ный водный раствор). Титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски от голубой к фиолетовой. 1 мл 0,1 М раствора комплексона соответствует 5,871 мг Ni(II).

Буферный раствор, pH 8,9

Готовят смешиванием равных объемов 1 н. раствора хлорида аммония и 1 н. раствора аммиака.

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

К слабокислому или нейтральному раствору, содержащему 10 мг Ni(II) в 100 мл, добавляют концентрированный аммиак до перевода никеля в аммиачный комплекс. Добавляют 5,0 мл 0,1 М раствора комплексона III и индикаторную буферную таблетку. pH раствора должен быть 10—11 (проверяют по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0). Избыток раствора комплексона III титруют обратно 0,1 М раствором сульфата цинка до перехода окраски от зеленой к красной. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 5,871 мг Ni(II). Определение может проводиться также 0,01 М раствором комплексона III и 0,01 М раствором сульфата цинка.

Примеры определений никеля

Определение в оксиде никеля

Растворяют 1 г оксида никеля в 12 мл концентрированной HCl и 20—30 мл воды при нагревании до кипения в закрытом стеклом стакане. После охлаждения стекло обмывают, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в колбу для титрования, разбавляют до 100 мл водой, добавляют 10 мл буферного раствора с pH 9,5÷10 и 0,1 г индикаторной смеси мурексида с NaCl (1 : 100) и титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода интенсивно желтой окраски раствора в фиолетовую. Титрование можно проводить с индикатором сульфарсазеном: в этом случае добавляют 0,4 мл его (0,05 %-ный раствор в 0,05 М растворе тетраборнокислого натрия) и титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода розовато-фиолетовой окраски раствора в зеленую. 1 мл 0,05 М раствора соответствует 2,986 мг Ni(II).

Определение в никеле углекислом

Растворяют ~0,2 г карбоната никеля в 0,5—1 мл концентрированной HCl и 2—3 мл воды при нагревании на водяной бане. Раствор разбав-

ляют водой до 100 мл и далее ведут анализ так же, как оксида никеля, (см. выше). 1 мл 0,05 *M* раствора комплексона III соответствует 2,986 мг никеля.

Определение никеля и цинка при их совместном присутствии

Оба катиона сначала титруют солью магния с индикатором эриохром черным Т. Затем после добавления 2,3-димеркаптопропанола оттитровывают высвободившееся количество комплексона III, эквивалентное содержанию цинка.

Выполнение определения. Раствор, содержащий ~25 мг Ni(II) и 25 мг Zn(II), разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10—20 мл буферного раствора pH 10. Соли цинка и никеля при этом должны перейти в аммиачные комплексы; pH должен быть равен 10 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13,0). Добавляют 20,0 мл 0,1 *M* раствора комплексона III, 0,1 г смеси индикатора эриохром черного Т с NaCl (1 : 100). Титруют избыток комплексона III 0,1 *M* раствором сульфата магния до перехода окраски от синей к фиолетовой. Расход раствора соответствует содержанию никеля и цинка.

После этого добавляют 2 мл 20 %-ного этанольного раствора 2, 3-димеркаптопропанола; окраска раствора переходит от фиолетовой к синей. Титруют 0,1 *M* раствором сульфата магния до нового перехода окраски к фиолетовой. Расход 0,1 *M* раствора сульфата магния соответствует содержанию цинка; 1 мл — 6,537 мг Zn(II). 1 мл раствора комплексона III соответствует 5,871 мг Ni(II).

Буферный раствор pH 10

Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды, добавляют к этому раствору 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Определение никеля в жаропрочных сплавах

Растворяют 0,5—1 г сплава в стакане вместимостью 600 мл в 30—40 мл концентрированной HCl (или смеси HCl с HNO_3 3 : 1) при нагревании. После растворения добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания и дают 2—3 капли избытка. Выпаривают раствор досуха; остаток растворяют в 10 мл концентрированной HCl, добавляют воды до 40—50 мл и отфильтровывают осадок кремниевой и вольфрамовой кислот. Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной (3 : 97) соляной кислотой до отрицательной реакции на ион Fe(III). Осадок выбрасывают; фильтрат разбавляют до 300 мл водой, добавляют 5 г лимонной кислоты, концентрированный аммиак до слабого запаха и 40—100 мл раствора диметилглиоксима (10 г/л) из расчета 10 мл раствора на 0,01 г Ni(II) и 10 мл избытка. После перемешивания оставляют на 1,5—2 ч.

Осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 10—12 раз горячей водой. Осадок на фильтре растворяют в горячей разбавленной HNO_3 (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором осуществлялось осаждение. Фильтр промывают 12—15 раз горячей водой, к раствору добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор досуха.

Остаток растворяют в воде при нагревании, после охлаждения разбавляют до 200 мл, добавляют 10 мл раствора винной кислоты (5 г/л),

концентрированный аммиак до посинения красной лакмусовой бумажки, индикатор— смесь мурексида с NaCl (1 : 99) на кончике шпателя и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до перехода желтой окраски раствора в красно-фиолетовую. Перед окончанием титрования добавляют еще 10 мл концентрированного аммиака для получения более резкого перехода окраски. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 5,871 мг Ni(II).

ОЛОВО

Индикаторы и условия определения

Определение Sn(II)

Метилтимоловый синий. Величина pH 5,5—6; с пиридином и ацетат-ионом; для маскировки Sn(IV) применяют фторид. Переход окраски от синей к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 4; с ацетатом натрия. Переход окраски от красной к желтой. Мешают катионы, дающие окраску с ксиленоловым оранжевым, их удаляют электролизом или экстракцией.

Дитизон. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 4,4÷4,8, стандартный ацетатный буферный раствор, 50 % метанола. Переход окраски от зеленой к красно-розовой.

Определение Sn(IV)

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Mg(II) или Zn(II). Величина pH 9, с аммиачным буфером. Переход окраски от синей к красной.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солями Th(IV) или Pb(II). Величина pH 2, с HCl и NaCl; pH 2,5÷3,5; с ацетатом аммония; pH 5, с уротропином. Переход окраски от желтой к красной. Cu(II) маскируют тиомочевиной.

Пирокатехиновый фиолетовый. Величина pH 5, ацетатный буфер. 70—80 °C. Переход окраски от желтой к синей.

Определение Sn(II) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Слабокислый раствор, содержащий ~100 мг Sn(II), разбавляют до 200 мл водой. Устанавливают pH 4 добавкой кристаллического ацетата натрия (проверка по специальной индикаторной бумажке pH 0,5÷÷5,0). Добавляют 30—50 мг смеси индикатора ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют 0,1 *M* раствором комплексона III до перехода красной окраски в желтую. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 11,869 мг олова.

Определение с применением дитизона

К 25,0 мл слабокислого раствора, содержащего ~50 мг Sn(II), добавляют 10,0 мл 0,1 *M* раствора комплексона III и кипятят смесь в течение нескольких минут. После охлаждения добавляют 10 мл стандартного буферного раствора с pH 4,62 и разбавляют раствор до 50 мл. Раствор должен иметь pH 4,4÷4,8 (проверяют по индикаторной бумажке с pH 3,8÷5,4). Добавляют 50 мл метанола и 0,2 мл 0,05 %-ного метанольного раствора дитизона и титруют избыток раствора комплексона III 0,1 *M* раствором сульфата цинка до перехода зеленой окраски раствора к

красно-розовой. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 11,869 мг Sn(II).

ПАЛЛАДИЙ

Индикаторы и условия определения

Мурексид. Заместительное титрование $[Ni(CN)_4^-]$. Величина pH 9÷10; с аммиаком. Переход окраски от желтой к красной.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Mn(II). Величина pH 8—10, аммиачный буфер с аскорбиновой кислотой, температура 5 °С. Переход окраски от синей к красной.

Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 10, с KOH. Переход окраски от синей к красной.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солью Th(IV) или Tl(III). Величина pH 3 с ацетатом аммония или pH 4÷5; с ацетатом натрия, горячий раствор. Переход окраски от желтой к красной.

Определение Pd(II) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Кислый раствор, содержащий ~50 мг Pd(II), нагревают, добавляют 10,0 мл 0,1 *М* раствора комплексона III и кристаллический ацетат аммония до установления pH 3 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 0,5÷5,0). Добавляют 100 мг индикатора — смеси ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) — и титруют 0,1 *М* раствором нитрата тория до перехода желтой окраски в красную. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 10,64 мг Pd(II). Другие платиновые металлы титрованию не мешают.

РТУТЬ

Индикаторы и условия определения

Определение Hg(II)

Дифенилкарбазид с о-фенантролином. Величина pH 5÷6 с уротропином. Переход окраски от фиолетовой к бесцветной. Мешают CN^-, Cl^-, Br^- и I^-. Ртуть (I) окисляют HNO_3, затем ее избыток нейтрализуют NaOH.

Дифенилкарбазон. Величина pH 1 с HCl и KCl. Переход окраски от сине-фиолетовой к бесцветной.

Метилтимоловый синий. Величина pH 6 с пиридином или уротропином. Переход окраски от синей к желтой.

Си-ПАН. Величина pH 3÷3,5 с уксусной кислотой. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

4-(Пиридил-азо)-2-резорцин (ПАР). Величина pH 3÷6 с HNO_3 и уротропином. Переход окраски от красной к желто-оранжевой. pH 9÷÷9,5, аммонийный буфер. Переход окраски от красной к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 5—6 с уротропином. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой. Мешают CN^-, Cl^-, Br^- и I^-.

Эриохром черный Т. Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$] или [Zn(ЭДТА)$^-$]. Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование солью Mg(II) или Zn(II). Величина pH 10; аммиачный буфер. Переход окраски от синей к красной.

Мурексид. Обратное титрование солью Ni(II) или Cu(II). Величина pH 9; аммиачный буфер. Переход окраски от темно-красной к желтой.

Нафтилазоксин С. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 6 с пиридином и $NaHCO_3$. Переход окраски от розовой к желтой.

Определение Hg(II) в растворе

Ртуть должна быть в двухвалентном состоянии; одновалентную ртуть предварительно окисляют при нагревании с HNO_3, избыток которой затем нейтрализуют раствором NaOH. Мешают галогениды и цианиды.

Определение с применением ксиленолового оранжевого

К 100 мл раствора, содержащего 0,5 г Hg(II), добавляют уротропин до установления pH 6 (проверка по универсальной индикаторной бумажке pH 1÷10). Добавляют 0,1 г смеси индикатора ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски от фиолетовой к желтой. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,059 мг Hg(II).

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

К слабокислому раствору, содержащему ~0,3 г Hg(II), добавляют 25,0 мл 0,1 *М* раствора комплексона III. Через 5 мин добавляют индикаторную буферную таблетку и 1 мл концентрированного аммиака. Титруют избыток раствора комплексона III 0,1 *М* раствором сульфата цинка до окрашивания раствора в красно-розовый цвет. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,059 мг Hg(II).

Для избирательного определения ртути в присутствии мешающих элементов к оттитрованному раствору добавляют 1—2 г иодида калия. При этом хелатный комплекс ртути разрушается с образованием иодидного комплекса $K_2(HgI_4)$ и выделением эквивалентного количества свободной ЭДТА, которую и титруют 0,1 *М* раствором сульфата цинка. 1 мл 0,1 *М* раствора цинка соответствует 20,059 мг Hg. Вместо иодида калия можно применять тиосульфат натрия.

Определение кадмия и ртути при их совместном присутствии см. с. 233.

СВИНЕЦ

Индикаторы и условия определения

Дифенилкарбазон. Величина pH 4,5÷6,5, ацетатный буфер. Переход окраски от красной к бесцветной.

Дитизон. Величина pH 4,7÷5,4; с уротропином и 50 % этанола; pH 3,5÷6,4; с 20 % пиридина. Переход окраски от красной к желтой или зеленой.

Эриохром черный А. Величина pH 10, аммиачный буфер и тартрат, горячий раствор. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром черный Т. Величина pH 10, аммиачный буфер с тартратом или с триэтаноламином, 40—70 °С. Переход окраски от сине-фиолетовой к синей.

Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)$^-$], [Zn(ЭДТА)$^-$] или [Mn(ЭДТА)$^-$]. Величина pH 10, аммиачный буфер (в случае Mn(II) с аскорбиновой кислотой). Переход окраски от красной к синей.

Эриохром синий SE. Величина pH 10, аммиачный буфер с тартратом калия — натрия. Переход окраски от темно-красной к синей.

Эриохром красный В. Величина pH 10, аммиачный буфер с тартратом. Переход окраски от красной к оранжево-желтой.

Метилтимоловый голубой. Величина pH 6; с уротропином. Переход окраски от синей к желтой. pH 12; с аммиаком и тартратом. Переход окраски от красной к серой.

Обратное титрование солью Pb(II). Величина pH 5,5÷6,0; с ацетатом аммония. Переход ораски от желтой к красной или фиолетовой.

Си-ПАН. Величина pH >3,5, ацетатный буфер. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

4-(2-Пиридил-азо)-резорцин (ПАР). Величина pH 5÷9,6; с уротропином и аммиаком. Переход окраски от красной к желтой.

1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Cu(II). Величина pH 5; с уксусной кислотой. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 5; с ацетатным буфером; pH 6; с уротропином. Переход окраски от красно-розовой к желтой.

Определение Pb(II) в растворах

Определение с применением метилтимолового голубого

К 100 мл раствора, содержащего ~0,2 г Pb(II), добавляют 1—2 г тартрата калия—натрия и приближенно нейтрализуют раствор по универсальной индикаторной бумажке pH 1÷10. Добавляют 2 мл концентрированного аммиака и на кончике шпателя смеси индикатора метилтимолового синего в смеси с KNO_3 (1 : 100). Титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода синей окраски в красно-фиолетовую, а затем в серо-черную. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 20,72 мг Pb(II).

Определение с применением ксиленолового оранжевого

К слабокислому раствору, содержащему ~0,2 г Pb(II) в 100 мл, добавляют 0,2 г смеси индикатора ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99). Затем добавляют сухой уротропин (гексаметилентетрамин) до появления красной окраски раствора (pH 5,6). Титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски раствора в желтую. 1 мл 0,1 М раствора соответствует 20,72 мг Pb(II).

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

К раствору, содержащему ~50 мг Pb(II) в 100 мл, прибавляют 1—2 г тартрата калия—натрия, индикаторную буферную таблетку и 1 мл концентрированного аммиака. pH раствора должен быть 10—10,5 (по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» с pH 9,5÷13). В случае необходимости добавляют еще концентрированный аммиак. Раствор нагревают до 40 °С и сразу же титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода красной окраски в зеленую (из микробюретки). 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 20,72 мг Pb(II).

Титрование может проводиться 0,01 М раствором комплексона III. Титрованию мешают Fe(III) и другие тяжелые металлы, поэтому Pb(II) отделяют в виде сульфата: отфильтровывают ~0,1 г сульфата свинца и растворяют его в 1 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл концентрированного аммиака при слабом нагревании и при размешивании. После разбавления до 200 мл водой добавляют 1—2 г тартрата калия—натрия, индикаторную буферную таблетку и 2 мл концентрированного аммиака; pH должен быть равным 10—11. Нагревают раствор до 40 °С и титруют, как описано выше.

Примеры определений свинца

Определение в оксиде свинца

Растворяют ~0,3 г оксида свинца в 20 мл уксусной кислоты (1 : 10) при нагревании. Разбавляют раствор до 100 мл водой, добавляют 5 мл буферного раствора (pH 5,5—6,0), 1 мл 0,1 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05 М раствором комплексона III до перехода фиолетово-красной окраски раствора в лимонно-желтую. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 10,36 мг свинца

Определение в углекислом свинце

Растворяют ~0,4 г карбоната свинца в 1 мл 25 %-ной HNO_3 и 3—4 мл воды при нагревании. Раствор разбавляют до 100 мл и далее ведут анализ, как описано выше в случае анализа оксида свинца.

Определение в хлористом свинце

Растворяют ~0,4—0,5 г $PbCl_2$ в 50 мл воды при нагревании. После охлаждения разбавляют водой до 100 мл и далее ведут определение как при анализе в оксиде свинца.

Определение в свинце сернокислом

Растворяют ~0,5 г сульфата свинца в 50,0 мл 0,05 М раствора комплексона III при энергичном размешивании в течение 10 мин. Прибавляют к раствору 5 мл буферного раствора с pH 9,5—10, 0,4 мл 0,05 %-ного раствора сульфарсазена в 0,05 М растворе тетрабората натрия. Титруют 0,05 М раствором сульфата цинка до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-розовую.

Растворы

Буферный раствор, pH 5,5—6,0. Растворяют в воде 550 г ацетата натрия, разбавляют раствор до 1 л и прибавляют 100 мл 1 н. раствора уксусной кислоты.

Буферный раствор, pH 9,5—10. Растворяют 54 г хлорида аммония в 200 мл воды. К полученному раствору добавляют 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют раствор водой до 1 л.

Определение свинца и цинка при их совместном присутствии

Раствор, содержащий ~50 мг Pb(II) и 50 мг Zn(II), разбавляют водой до 100 мл. Добавляют на кончике шпателя аскорбиновую кислоту, 5 мл триэтаноламина, 10 мл буферного раствора pH 10 и 50—100 мг смеси индикатора эриохром черного Т с NaCl (1 : 100). Титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода фиолетовой окраски в голубую. Расход раствора соответствует сумме содержания свинца и цинка.

К оттитрованному раствору добавляют ~0,5 г цианида калия. Титруют 0,1 М раствором сульфата магния высвободившийся комплексон III, эквивалентный содержанию цинка, до перехода окраски снова к фиолетовой. 1 мл 0,1 М раствора сульфата магния соответствует 6,537 мг Zn(II). 1 мл 0,1 М раствора комплексона соответствует 20,72 мг Pb(II).

Определение свинца и меди при их совместном присутствии

Сначала определяют сумму Pb(II) и Cu(II) с индикатором мурексидом. Затем в другой аликвотной части после маскирования Cu(II) цианидом определяют Pb(II) с индикатором эриохромом черным Т. Cu(II) определяют по разности двух титрований.

Выполнение определения. К раствору, содержащему Pb(II) и Cu(II), добавляют ~1 г винной кислоты и концентрированный аммиак по каплям до появления голубого окрашивания. Раствор переводят в мерную колбу и разбавляют до метки. Отбирают аликвотную часть раствора, разбавляют водой, добавляют несколько капель насыщенного раствора мурексида и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую. Расход раствора комплексона III соответствует сумме содержания Pb(II) и Cu(II)

Отбирают вторую аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют на кончике шпателя цианид калия до обесцвечивания раствора и 10—15 мл буферного раствора (pH 10). Добавляют на кончике шпателя индикатора — смесь эриохрома черного Т с NaCl (1 : 99) и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в чисто голубую. Расход раствора комплексона III соответствует содержанию Pb(II). 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона соответствует 20,72 мг Pb(II) или 6,354 мг Cu(II) в равных аликвотных частях раствора.

Определение свинца, кальция и кобальта при их совместном присутствии

В одной аликвотной части обратным титрованием раствором соли Mg(II) определяют сумму Pb(II), Ca(II) и Co(II). Во второй аликвотной части после маскирования Co(II) цианидом калия таким же образом титруют сумму Pb(II) и Ca(II). К оттитрованному раствору добавляют 2,3-димеркаптопропанол, который комплексует Pb(II); высвободившееся эквивалентное количество ЭДТА оттитровывают тем же 0,1 *М* раствором сульфата магния. Присутствие Co(II) не должно превышать 10 мг, так как он мешает собственной окраской образующегося комплекса.

Выполнение определения. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую до 50 мг Pb(II), 25 мг Ca(II) и 10 мг Co(II). Разбавляют раствор до 150 мл, добавляют 20,0 мл 0,1 *М* раствора комплексона III, 10 мл буферного раствора pH 10 и 100 мг смеси индикатора эриохром черного Т с NaCl (1 : 99). Титруют обратно совместно Pb(II), Ca(II) и Co(II) 0,1 *М* раствором сульфата магния до перехода окраски в фиолетовую.

Ко второй такой же аликвотной части раствора добавляют воды до 150 мл, 20,0 мл 0,1 *М* раствора комплексона III, 10 мл буферного раствора (pH 10) г и 0,5 г цианида калия. После того как образуется желтый цианидный комплекс кобальта, добавляют 100 мг смеси индикатора эриохрома черного Т и титруют 0,1 *М* раствором сульфата магния до перехода желто-зеленой окраски [окраска соответствует содержанию Co(II)] к фиолетовой. Расход раствора соответствует содержанию Pb(II) и Ca(II).

К оттитрованному раствору добавляют 1—2 мл 20 %-ного этанольного раствора 2,3-димеркаптопропанола. Титруют 0,1 *М* раствором сульфата магния до перехода окраски в фиолетовую. Расход раствора соответствует содержанию Pb(II). 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,72 мг Pb(II), 4,008 мг Ca(II) и 5,893 мг Co(II).

СЕРЕБРО

Индикаторы и условия определения

Мурексид. Добавляют избыток раствора комплексона III, боратного буфера до pH 8,5 и титруют стандартным раствором $AgNO_3$. Переход окраски от розовой к сине-фиолетовой.

Алюминон (усиленный метиленовым голубым). Титруют кипящий раствор, величина pH 4,4; ацетатный буфер. Переход окраски от кроваво-красной к сине-фиолетовой.

Определение Ag(I) в растворе

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Определение основано на замене иона Ag(I) на Ni(II), который выделяется в эквивалентном количестве при обработке соли Ag(I) цианоникколятом калия.

Выполнение определения. Растворяют 5 г тетрацианоникколята калия в 50 мл воды. Добавляют 2 мл концентрированного аммиака и растворяют индикаторную буферную таблетку. Если раствор имеет свободный никель или следы посторонних металлов, появляется розовая окраска. Эту окраску устраняют добавлением по каплям 0,1 *М* раствора комплексона III до перехода окраски раствора в зеленую. Теперь к раствору добавляют раствор, содержащий ~0,5 г Ag(I) (или сухое вещество) и 25,0 мл 0,1 *М* раствора комплексона III. Сильно взбалтывают, быстро нагревают до 40 °С, пока восстановится зеленая окраска, и сразу же титруют избыток раствора комплексона III 0,1 *М* раствором сульфата цинка до перехода окраски в розовую. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 21,574 мг серебра.

ТАЛЛИЙ

Индикаторы и условия определения

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Величина pH >1,8; с монохлоруксусной кислотой, горячий раствор. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР). Величина pH >1,7; горячий раствор. Переход окраски от красной к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. Величина pH 4÷5; с ацетатным буфером, горячий раствор или pH 2; горячий раствор. Переход окраски от красной к желтой.

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Mg(II) или Zn(II). Величина pH 8. Переход окраски от синей к красной.

Заместительное титрование [Mg(ЭДТА)⁻]. Величина pH 10; с аммиачным буфером. Переход окраски от красной к синей.

Ализарин С. Обратное титрование солью Th(IV). Величина pH 3,5; с ацетатно-монохлоруксуснокислым буфером. Переход окраски от желто-оранжевой к красной.

Сульфосалициловая кислота. Величина pH 2, среда HCl, 40—60 °С. Переход окраски от желто-зеленой к красно-оранжевой.

Определение Tl(III) в растворе

Определение с применением ПАН

К раствору, содержащему ~50 мг Tl(III) в 100 мл, добавляют стандартный буферный раствор pH 4,62 или кристаллический ацетат натрия до установления pH 5 (проверка по специальной индикаторной бумажке с pH 3,8÷5,4). Добавляют 0,4 мл 0,1 %-ного водного раствора ПАН [1-(пиридил-2-азо)-нафтол] и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода от красной окраски к желтой (из микробюретки). 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 20,437 мг Tl(III). Титрование можно проводить 0,01 *М* раствором комплексона III. Титруют только трехвалентный таллий; Tl(I) предварительно окисляют.

ТИТАН

Индикаторы и условия определения

Определение титана (IV)

Эриохром черный Т. Обратное титрование солью Zn(II). Величина pH 7 с пиридином. Переход окраски от синей к фиолетовой.

Салициловая кислота. Обратное титрование солью Fe(III). Величина pH 1,6÷2,0. Переход окраски от бесцветной к фиолетовой.

Ксиленоловый оранжевый. Обратное титрование солью Tl(III). Величина pH 4÷5,5 с ацетатом аммония. Переход окраски от желтой к красной.

Обратное титрование солью Bi(III). Добавляют H_2O_2, избыток раствора комплексона III, затем аммиак при охлаждении. Делают раствор кислым добавлением CH_3COOH и титруют раствором соли Bi(III) при 20 °С. Переход окраски от желтой к красной.

Определение Ti(IV) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

К 25,0 мл раствора, содержащего 25—30 мг Ti(IV), добавляют воды до 200 мл, 2 мл концентрированной H_2O_2 и выдерживают 15 мин, добавляют 20,0 мл 0,05 *М* раствора комплексона III и снова выдерживают 30 мин. Прибавляют к раствору 15 г уротропина, 1 мл 0,1 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют избыток комплексона III 0,05 *М* раствором сульфата цинка до начала изменения оранжево-желтой окраски раствора.

Примеры определений титана (IV)

Определение в двуокиси титана и сульфате титана

Навеску ~0,2 г двуокиси титана [или соответствующий объем раствора сульфата титана $Ti(SO_4)_2$] или 0,4—0,5 г сульфата титанила $TiO(SO_4)$ помещают в стакан из жаростойкого стекла, добавляют к ней 2,5 г сульфата аммония, 5,5 мл концентрированной H_2SO_4, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песчаной бане или электроплитке до полного растворения. После охлаждения содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, осторожно обмывают стенки стакана водой и сливают ее по стенке в колбу, раствор разбавляют водой и после охлаждения доводят до метки. Отбирают 25,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования и ведут определение так, как описано выше (см. определение Ti(IV) с применением ксиленолового оранжевого).

Определение титана в ниобиевых сплавах

Обрабатывают 0,1—0,2 г сплава в жаростойком стакане вместимостью 100 мл 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 1—2 г сульфата аммония. Нагревают содержимое стакана до растворения металла и выпаривают раствор на песчаной бане до объема 0,5—1 мл. К охлажденному остатку добавляют 3—5 мл концентрированной H_2O_2 и растворяют его в 1 н. растворе H_2SO_4. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют 1 н. H_2SO_4 до метки. Отбирают пипеткой 20,0 мл раствора в колбу для титрования вместимостью 300 мл, добавляют 10 мл 1 н. H_2SO_4, разбавляют раствор до 100 мл, добавляют 3—5 капель концентрированной H_2O_2 и 15,0 мл 0,01 *М* раствора комплексона III. Через 15 мин выдержки добавляют 3—4 капли 0,5%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и титруют избыток комплексона III 0,01 *М* раствором $Bi(NO_3)_3$ до перехода желтой окраски раствора в оранжево-красную. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 0,4790 мг титана.

Определение титана в сплавах с Nb, Mo, W, V, Al

Навеску сплава, содержащую 5—25 мг титана, растворяют в стакане из жаростойкого стекла вместимостью 100 мл в смеси 8—10 мл концентрированной HCl и 1—2 мл концентрированной HNO_3 при нагревании на песчаной бане. К полученному раствору добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают его до интенсивного выделения паров H_2SO_4. После охлаждения остаток растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 20,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования вместимостью 300 мл, добавляют 30 мл 1 н. раствора H_2SO_4, разбавляют водой до 100 мл и далее ведут определение так же, как в ниобиевых сплавах.

ТОРИЙ

Индикаторы и условия определения

Ализарин С. pH 1,5÷4,3 с HNO_3, HCl, с монохлоруксусно-кислым-ацетатным буфером, с ацетатным или бифталатным буфером. Переход окраски от розовой к желтой. Обратное титрование солью Th(IV). pH 4; ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к красной.

Арсеназо. pH 1,6÷3 с HNO_3 или HCl. Переход окраски от фиолетовой к розовой или красной.

Хромазурол С. pH 1÷3 с HNO_3; pH 2,5 с HCl или pH 4,8 с ацетатом. Переход окраски от красно-фиолетовой к оранжевой. Обратное титрование солью Th(IV). pH 2,5 с HCl. Переход окраски от золотисто-желтой к фиолетовой.

Хромотроп 2В. pH 1,5÷2,9. Переход окраски от фиолетовой к розовой.

Хромотроп 2С. pH 2÷3,6 с HCl и CH_3COONa. Переход окраски от сине-фиолетовой к красной.

Zn-дитизонат. pH 3 с 60 % этанола. Переход окраски от красной к желтой.

Эрихромцианин R. pH 2÷2,5. Переход окраски от красной к желто-розовой.

Галлоцианин. pH 2÷2,7 с HCl. Переход окраски от синей к красной.

Гематоксилин. pH 2. Переход окраски от оранжевой к желтой.

Метилтимоловый голубой. pH 3 с ацетатом или pH 1,7÷3,5 с HNO_3. Переход окраски от желтой к красной.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). pH 2÷3,5 с HNO_3. Переход окраски от красной к желтой.

Стильбазо. pH 3,8; ацетатный буфер. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

Торон. pH 1÷3 с HNO_3. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. pH 1,7÷3,5 с HNO_3 или ацетатным буфером. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой. Обратное титрование солью Cu(II). pH 4; ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к розовой.

Обратное титрование солью Th(IV) или Bi(III). pH 2÷3,5. Переход окраски от желтой к красной или красно-фиолетовой.

Дитизон. Обратное титрование солью Zn(II). pH 4,5, ацетатный буфер и 40—50 % этанола, горячий раствор. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Салициловая кислота. Обратное титрование солью Fe(III). pH 6. Переход окраски от бесцветной к фиолетовой.

Брензкатехиновый фиолетовый. pH 2÷3. Переход окраски от красной к желтой. Мешают: Bi(III), Fe(III), Hg(II), SO_4^{2-}, F^-, цитраты, оксалаты, тартраты.

Определение Th(IV) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

В растворе, содержащем ~0,1 г Th(IV), устанавливают добавлением концентрированной HNO_3 по каплям pH 1÷2 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» pH 0,5÷5,0). Добавляют 50 мг смеси индикатора ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) и титруют 0,1 М раствором комплексона III до яркого перехода красной окраски раствора в желтую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 23,204 мг Th(IV). Определение малых содержаний может проводиться также 0,01 М раствором комплексона III.

Определение с применением брензкатехинового фиолетового

В растворе, содержащем ~100 мг Th(IV) в 100 мл, устанавливают pH 2÷3 добавлением концентрированного аммиака или HNO_3 (1 : 2) (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» pH 0,5÷÷5,0). После добавления 0,1 мл 0,1 %-ного раствора брензкатехинового фиолетового жидкость окрашивается в красный цвет; титруют 0,1 М раствором комплексона III до перехода окраски в желтую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 23,204 мг Th(IV). Титрование может проводиться также 0,01 М раствором комплексона III.

Определение с применением ПАН

К раствору, содержащему 50—100 мг Th(IV), в мерной колбе вместимостью 50 мл добавляют 1 мл 1 н. раствора HCl и разбавляют водой до метки. Отбирают 10,0—20,0 мл раствора в колбу для титрования вместимостью 100—150 мл, добавляют 3—5 капель 0,1%-ного метанольного раствора ПАН, несколько капель 1 н. раствора аммиака до появления оранжево-красной окраски. Титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода окраски раствора в зеленовато-желтую. 1 мл 0,01 М раствора комплексона соответствует 2,320 мг тория.

Пример определения тория

Определение в магниевых сплавах с применением арсеназо

При содержании в сплаве 4—5 % Th навеску 0,5—1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют в смеси 10 мл воды и 30 мл HCl (1 : 1) при нагревании. К горячему раствору добавляют 120 мл холодной воды, нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до сине-сиреневой окраски бумажки конго, добавляют 10 мл 10%-ного раствора гидроксиламина солянокислого, 6—8 капель 0,05%-ного раствора арсеназо или ксиленолового оранжевого и титруют 0,025 М раствором комплексона III. Переход окраски с арсеназо от сине-лиловой к розовой; с ксиленоловым оранжевым — от красной к желтой. 1 мл 0,025 М раствора комплексона III соответствует 5,801 мг Th. Гидроксиламин добавляется для восстановления Fe(III) и Ce(IV), так как они мешают титрованию.

При наличии в сплаве циркония раствор навески сплава переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляют 2%-ный раствор фениларсоновой кислоты (на 1 мг Zr 5 мг фениларсоновой кислоты) и раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения. После охлаждения раствор разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 100,0 мл отфильтрованного раствора в колбу для титрования, нейтрализуют аммиаком и далее ведут анализ, как описано выше.

ЦЕРИЙ

Индикаторы и условия определения

Ксиленоловый оранжевый. pH 6; ацетатный буфер. Переход окраски от малиновой к желтой.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Обратное титрование солью Zn(II). Аммиачная среда. Переход окраски от желто-красной к фиолетовой.

Определение Ce(III) в растворе

Церий определяют только в трехвалентном состоянии; Ce(IV) предварительно восстанавливают.

Определение с применением ксиленолового оранжевого

Слабокислый или нейтральный раствор, содержащий ~200 мг Ce(III), переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 20,0 мл раствора в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 6), а также 0,3 мл 0,1 %-ного раствора индикатора ксиленолового оранжевого. Разбавляют раствор до 50 мл и титруют 0,05 М раствором комплексона III из микробюретки до перехода малиновой окраски раствора в желтую. 1 мл 0,05 М раствора комплексона III соответствует 7,007 мг церия.

Определение с применением ПАН

К раствору, содержащему ~50 мг Ce(III), добавляют 5 мл насыщенного раствора сернистой кислоты и нагревают на водяной бане до обесцвечивания. Добавляют 5,0 мл 0,1 М раствора комплексона III. После нейтрализации концентрированным аммиаком добавляют избыток аммиака 2 мл. Добавляют 0,5 мл 0,1%-ного этанольного раствора 1-(пиридил-2-азо)-нафтола (ПАН) и оттитровывают избыток комплексона III 0,1 М раствором сульфата цинка из микробюретки до перехода желто-красной окраски в фиолетовую. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 14,012 мг церия. Титрование можно проводить также 0,01 М раствором комплексона III.

ЦИНК

Индикаторы и условия определения

Дитизон. pH 6÷7 с 20 % пиридина или pH 4÷6 с 40 % диметилкетона. Переход окраски от розовой к синей, зеленой или желтой (в зависимости от pH).

Обратное титрование солью Zn(II). pH 4,5, ацетатный буфер и 50 % этанола. Переход окраски от желто-зеленой к красной.

Эриохром черный А. pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром черный Т. pH 10, аммиачный буфер или pH 6,8 с малеиновым буфером. Переход окраски от красной к синей.

Обратное титрование солью Zn(II). pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от синей к красной.

Эриохром темно-синий В. pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от красной к синей.

Эриохром синий SE. pH 10, аммиачный буфер. Переход окраски от красной или розовой к синей.

Эриохром красный В. pH 10 с аммиаком или pH 6,5 с уротропином или pH 7÷11,5 с ацетатом аммония и аммиаком. Переход окраски от розовой или красной к желтой.

Метилтимоловый голубой. pH 6÷6,5 с уротропином или ацетатом аммония; pH 10, аммиачный буфер; pH 12 с аммиаком. Переход окраски от синей к желтой или от синей к серой.

Мурексид. pH 8÷9, аммиачный буфер. Переход окраски от розовой к фиолетовой.

Обратное титрование солью Zn(II). pH 8÷8,5 с NaOH. Переход окраски от красно-фиолетовой к оранжевой.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). pH 4÷6, ацетатный буфер. Переход окраски от розовой или красной к желтой.

Обратное титрование солью Cu(II). pH 5÷6 с ацетатом, 70—80 °С. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Cu-ПАН. pH>4,5, ацетатный буфер, 100 °С. Переход окраски от фиолетовой к желтой.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР). pH 5÷11,5 с уротропином, аммиачным буфером или аммиаком. Переход окраски от красной к желтой.

Ксиленоловый оранжевый. pH 5—7, ацетатный буфер; pH 7 с уротропином или ацетатом аммония. Переход окраски от красно-фиолетовой к желтой.

Обратное титрование солью Th(IV) или Bi(III). pH 4,5, ацетатный буфер. Переход окраски от желтой к красной или красно-фиолетовой.

Цинкон. pH 7,8 с триэтаноламином или pH 9÷10, аммиачный буфер. Переход окраски от синей к желтой.

Роданид калия. Обратное титрование солью Co(II). pH 5÷6 с ацетатом аммония и 50 % диметилкетона. Переход окраски от розовой к голубой.

Торин. Обратное титрование солью La(III). pH 6÷6,2 с $NaHCO_3$ и 50 % метанола. Переход окраски от желтой к красно-оранжевой.

3,3′-Диметилнафтидин. pH 5÷6, ацетат натрия. Переход окраски от розовой к бесцветной. Позволяет титровать Zn(II) в присутствии Ca(II) и Mg(II). Мешает Cd(II).

Определение Zn(II) в растворе

Определение с применением индикаторной буферной таблетки

Раствор соли Zn(II) разбавляют водой до 100 мл. Сильнокислый раствор нейтрализуют приближенно 10%-ным раствором NaOH (по универсальной индикаторной бумажке pH 1÷10). Затем растворяют буферную индикаторную таблетку и добавляют 1 мл концентрированного аммиака; тут же титруют 0,1 М раствором комплексона III до появления зеленой окраски. 1 мл раствора комплексона III соответствует 6,537 мг Zn(III). Титрование может проводиться также 0,01 М раствором комплексона III.

Определение с применением 3,3′-диметилнафтидина

Раствор, содержащий ~0,1 г Zn(II), разбавляют водой до 100 мл. Добавляют 0,05 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора гексацианоферрата (III) калия, 0,15 мл 1 %-ного раствора индикатора 3,3′-диметилнафтидина в ледяной уксусной кислоте и 3 мл 1 М раствора ацетата натрия. В случае необходимости регулируют pH 5÷6 добавкой по каплям 1 М раствора HCl, раствор должен быть окрашен в фиолетовый цвет. Титруют 0,1 М раствором комплексона III до обесцвечивания. Под конец титрование замедляют до 15 с между каплями. После окончания титрования нужно выждать ~1 мин, пока розовый оттенок полностью исчезнет. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 6,537 мг цинка.

Определение Zn(II) и Fe(III) при их совместном присутствии

Цинк определяют с индикаторной буферной таблеткой после маскирования Fe(III) триэтаноламином. Во второй аликвотной части титруют Fe(III) с применением сульфосалициловой кислоты. Вследствие наличия собственной окраски комплекса железа рекомендуют работать с малым количеством железа.

Выполнение определения. К раствору, содержащему Zn(II) и Fe(III), добавляют 10 мл триэтаноламина. Затем добавляют буферную индикаторную таблетку и 1 мл концентрированного аммиака. pH раствора должен быть 10—11 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» pH 9,5÷13). Титруют 0,1 М раствором комплексона III медленно до перехода красной окраски в зеленую. При высоком содержании Fe(III) в конце титрования появляется на короткое время серо-зеленая окраска. 1 мл 0,1 М раствора комплексона III соответствует 6,538 мг цинка.

Для определения Fe(III) отбирают вторую аликвотную часть рас-

твора, содержащую ≤20 мг Fe(III), добавляют воды до 100 мл, устанавливают pH 2,5 (проверка по специальной индикаторной бумажке «ацилит» pH 0,5÷5,0), добавляют 1 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до исчезновения красной окраски. Под конец титрования добавляют еще несколько капель раствора индикатора, если окраска раствора восстанавливается, продолжают титрование. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 5,585 мг Fe.

Определение Zn(II) и Cu(II) при совместном присутствии

Сначала титруют с индикатором ПАН сумму Zn(II) и Cu(II). Во второй аликватной части Zn(II) и Cu(II) при pH 10 переводят в цианидные комплексы, затем цианидный комплекс цинка разрушают формальдегидом и титруют Zn(II) комплексоном. Медный цианидный комплекс остается неразрушенным и титрованию не мешает.

Выполнение определения. К аликвотной части нейтрального или слабокислого раствора, содержащего по ~50 мг Zn(II) и Cu(II), добавляют 0,5 мл 25%-ного раствора соляной кислоты и 2 г ацетата аммония; добавляют 0,5 мл 0,1%-ного водного раствора индикатора ПАР [4-(пиридил-2-азо)-резорцина] мононатриевой соли и титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до яркого перехода окраски от красно-оранжевой к лимонно-желтой. Под конец титрование замедляют. Расход раствора соответствует сумме содержания Zn(II) и Cu(II).

Ко второй такой же аликвотной части добавляют 10 мл буферного раствора (pH 10), малыми порциями добавляют цианид калия до перехода окраски в желтый цвет. Добавляют на кончике шпателя смеси индикатора эриохром черного Т с NaCl (1 : 100) или несколько капель свежеприготовленного 1 %-ного раствора эриохром черного Т в смеси триэтаноламина с этанолом (3 : 1). Раствор приобретает синюю окраску индикатора, которая при добавлении нескольких капель 35 %-ного формальдегида переходит в винно-красную. Формальдегид следует добавлять только по каплям, так как при значительном избытке формальдегида переход окраски при титровании не наступает. Сразу после добавки формальдегида титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски в синюю. Расход раствора соответствует содержанию Zn(II). 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона соответствует 6,537 мг Zn(II) или 6,354 мг Cu(II).

Определение Zn(II) и Mg(II) при совместном присутствии

Цинк и магний титруют вместе с применением индикаторной буферной таблетки. Во второй аликвотной части маскируют Mg(II) фторидом аммония и титруют цинк.

Выполнение определения. Слабокислый раствор, содержащий Zn(II) и Mg(II), переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в колбу для титрования и, если требуется, разбавляют водой до 100 мл. Растворяют индикаторную буферную таблетку, добавляют 1 мл концентрированного аммиака; pH раствора должен быть 10—11 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит» pH 9,5÷13,0). Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски в зеленую. Расход раствора комплексона III соответствует содержанию цинка и магния.

Ко второй аликвотной части (такой же) добавляют ~3 г фторида аммония, равный объем метанола или этанола, индикаторную буферную таблетку и 1 мл концентрированного аммиака; pH раствора должен быть 10—11. Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски в зеленую. Расход раствора соответствует содержанию цинка. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует содержанию 6,537 мг цинка или 2,431 мг магния.

Определение Zn(II), Mg(II) [или Ca(II)] при совместном присутствии

Определяют Zn(II) при pH 5÷6 с 3,3′-диметилнафтидином; Mg(II) [или Ca(II)] определяют в другой аликвотной части при pH 10÷11 с применением индикаторной буферной таблетки.

Выполнение определения. Раствор, содержащий Zn(II), Mg(II) [или Ca(II)], разбавляют водой до 100 мл. Добавляют 0,05 мл 1%-ного раствора гексацианоферрата (III) калия, 0,15 мл 1 %-ного раствора 3,3′-диметилнафтидина в ледяной уксусной кислоте и 3 мл 1 *М* раствора ацетата натрия. pH раствора должен быть 5—6 (проверка по универсальной индикаторной бумажке), если она выше, добавляют по каплям HCl (1 : 1). Раствор должен иметь фиолетовую окраску, титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до обесцвечивания. Под конец титрование замедляют, в конце выжидают 1 мин до полного исчезновения розовой окраски. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 6,537 мг Zn(II).

Оттитрованный раствор приблизительно нейтрализуют по универсальной индикаторной бумажке, добавляют две индикаторные буферные таблетки и 2 мл концентрированного аммиака. pH раствора должен быть 10—11 (проверка по специальной индикаторной бумажке «Алкалит», pH 9,5÷13,0). Титруют 0,1 *М* раствором комплексона III до перехода окраски в зеленую. 1 мл 0,1 *М* раствора комплексона III соответствует 2,431 мг Mg(II) или 4,008 мг Ca(II).

Совместно титруются Mg(II) и Ca(II). Для их раздельного определения в отдельной порции раствора титруют Ca(II) с мурексидом или кальконкарбоновой кислотой (см. с. 235).

Примеры определений цинка

Определение в оксиде цинка

Растворяют 0,12 г оксида цинка в 5 мл буферного раствора pH 9,5÷10, разбавляют раствор водой до 100 мл, добавляют 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т с NaCl (1 : 99) и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода фиолетовой окраски в синюю. 1 мл 0,05 *М* раствора комплексона III соответствует 3,269 мг Zn.

Титрование можно проводить с индикатором сульфарсазеном: вместо эриохрома черного Т добавляют 0,4 мл 0,05 %-ного раствора сульфарсазена в 0,05 *М* растворе тетраборнокислого натрия. Переход окраски от оранжево-розовой к лимонно-желтой.

Определение в алюминиевых сплавах

Растворяют 1 г сплава в 50 мл 20%-ного раствора NaOH сначала на холоду, а затем при нагревании до полного растворения стружки. Ще-

лочной раствор вместе с нерастворившимся остатком (Cu, Fe, Mg, Mn, Ni) переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляют до метки водой. Часть раствора отфильтровывают и отбирают аликвотную часть 50,0 мл в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Добавляют 25 мл воды, 15 мл 10%-ного раствора фторида аммония (для маскирования алюминия), 5 мл 50%-ного раствора винной кислоты [для маскирования возможных Fe(III) и Cu(II)]. Нейтрализуют раствор концентрированной HCl или аммиаком по каплям точно до щелочной реакции по метиловому красному, затем добавляют 5 мл концентрированного аммиака. Добавляют к раствору 20,0 мл (или 10,0 мл при содержании Zn>2 %) 0,01 *M* раствора комплексона III и 1—2 мл 0,1%-ного раствора индикатора кислотного хром-темно-синего. Избыток раствора комплексона III титруют 0,01 *M* раствором нитрата свинца до перехода от синей или сине-фиолетовой окраски в розовую. Под конец титрование сильно замедляют. 1 мл 0,01 *M* раствора комплексона III соответствует 0,6537 мг цинка.

Определение в магниевых сплавах

Растворяют 0,25 г сплава в 15 мл HCl (1 : 1), добавив предварительно 20 мл воды. Раствор нагревают до полного растворения сплава, затем добавляют 60—80 мл горячей воды, 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина [для восстановления Fe(III)], 5 капель 0,5%-ного раствора индикатора ксиленолового оранжевого и горячий раствор титруют 0,025 *M* раствором комплексона III. При этом титруется цирконий, а если требуется, определяют его содержание; 1 мл 0,025 *M* раствора комплексона III соответствует 2,280 мг Zr(IV). Цвет раствора изменяется от красного до желтого. К оттитрованному раствору добавляют по каплям аммиак (1 : 5) до возникновения красной окраски и одну каплю избытка. Добавляют 10 капель 0,1%-ного раствора индикатора ксиленолового оранжевого, 10 мл 1%-ного раствора ацетата натрия, 50 мл воды и холодный раствор титруют 0,025 *M* раствором комплексона III до перехода красного цвета раствора в желтый. Раствор комплексона III расходуется на определение содержания цинка. 1 мл 0,025 *M* раствора комплексона III соответствует 1,589 мг цинка.

ЦИРКОНИЙ (И ГАФНИЙ)

Индикаторы и условия определения

Хромотроп 2С. pH 1,4÷2,8 с HCl. Переход окраски от красно-фиолетовой к красной.

Эриохром черный Т. 0,5—2 н. HCl, 100 °С. Переход окраски от сине-фиолетовой к красно-фиолетовой.

Эриохром темно-синий В. Раствор 0,01—0,5 н. HCl с 50 % метанола теплый. Переход окраски от синей к красной.

Эриохром цианин R. pH 1,4 с HCl, горячий раствор. Переход окраски от розовой к бесцветной.

Обратное титрование солью Zr(IV). pH 1,4 с HCl, горячий раствор. Переход окраски от бесцветного к розовой.

Гематоксилин. pH 1÷1,5. Переход окраски от красной к желто-розовой.

Метилтимоловый голубой. pH 1÷2 с монохлоруксусной кислотой, 90 °С. Переход окраски от синей к красной.

Ксиленоловый оранжевый. Раствор 1 н. HNO_3, 90 °С или 0,1—6 н. H_2SO_4, 90 °С. Переход окраски от красной к желтой.

Обратное титрование солью Th(IV) или Bi(III). pH 1÷3 с HNO_3, горячий раствор. Переход окраски от желтой к красной.

Хромазурол С. pH 2 с HCl. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Обратное титрование солью Zn(II). pH 2 с HCl, горячий раствор. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Арсеназо. Обратное титрование солью Th(IV). pH 2,3÷2,4 с HCl или pH 1,5÷1,8 с HNO_3. Переход окраски от светло-розовой к красно-голубой.

ПАН. Обратное титрование солью Cu(II). pH 3 с 50 % диметилкетона или pH 5 с ацетатом аммония. Переход окраски от желтой к красной.

Салициловая кислота. Обратное титрование солью Fe(III). pH 5÷7 с ацетатом аммония. Переход окраски от бесцветной к коричневой или красной.

Сульфосалициловая кислота. Обратное титрование солью Fe(III). pH 2÷2,5, 40—50 °С. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

Роданид калия. pH 4,5÷6 с ацетатом аммония и 50 % диметилкетона. Переход окраски от розовой к голубой.

Тиомочевина. Обратное титрование солью Bi(III). pH 4,8 с $HClO_4$ или горячий и охлажденный раствор; pH 2 с H_2SO_4. Переход окраски от бесцветной к желтой.

Тирон. Обратное титрование солью Fe(III). pH 4,8÷5,5, теплый раствор. Переход окраски от желтой к красной.

Определение Zr(IV) в растворе

Определение с применением ксиленолового оранжевого

В 100 мл раствора, содержащего ~50 мг Zr(IV), устанавливают pH 2÷÷3 (проверка по специальной индикаторной бумажке «ацилит» pH 0,5÷5,0) и добавляют 10 мл 0,1 *M* раствора комплексона III. После добавки 30—50 мг смеси индикатора ксиленолового оранжевого с KNO_3 (1 : 99) титруют обратно 0,1 *M* раствором нитрата тория до перехода желтой окраски в красную. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 9,122 мг циркония.

Определение с применением сульфосалициловой кислоты

К кислому раствору, содержащему ~0,2 г Zr(IV), добавляют 25,0 мл 0,1 *M* раствора комплексона III и нагревают до кипения. Добавляют концентрированный аммиак до pH 6÷7 (по универсальной индикаторной бумажке) и кипятят ~2 мин. После охлаждения добавляют 1 мл концентрированного аммиака и 1 мл ледяной уксусной кислоты. pH раствора должен составлять ~5. Добавляют 5 мл 5%-ного раствора индикатора сульфосалициловой кислоты и титруют избыток раствора комплексона III 0,1 *M* раствором $FeCl_3$ до перехода желтой окраски в красно-фиолетовую. 1 мл 0,1 *M* раствора комплексона III соответствует 9,122 мг циркония.

Примеры определений циркония

Определение в сернокислом цирконии

Навеску 0,13—0,14 г сульфата циркония помещают в коническую колбу, добавляют 10 мл концентрированной HCl и 30 мл воды, нагревают до растворения и кипятят 15 мин, закрыв колбу часовым стеклом. По

охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, содержащую 20—30 мл воды, после охлаждения раствор разбавляют до метки и перемешивают.

Отбирают пипеткой 20,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 25,0 мл 0,01 *М* раствора комплексона III, 3—4 г ацетата аммония (до pH 5,5), разбавляют раствор до 100 мл, добавляют 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,01 *М* раствором хлорида железа из микробюретки до появления розовой окраски раствора. 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 2,834 мг $Zr(SO_4)_2$ или 3,554 мг $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Определение в гидроксиде циркония

К 0,16—0,20 г гидроксида циркония добавляют 16 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до растворения навески, добавляют 14 мл концентрированной HCl, кипятят 15 мин и после охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки и перемешивают.

Отбирают 20,0 мл полученного раствора в колбу для титрования, разбавляют водой до 100 мл, устанавливают pH 1, добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,01 *М* раствором комплексона III до перехода малиновой окраски раствора в желтую. В конце титрование замедляют; рекомендуют титрование проводить со «свидетелем». 1 мл 0,01 *М* раствора комплексона III соответствует 1,232 мг ZrO_2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА, вып. 25, 1963, с. 258—282.

ГОСТ 10398—71. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества.

Пришибл Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 533 с.

Конкин В. И., Жихарева В. И. Комплексометрический анализ. 2-е изд. Киев: Техника, 1964, 160 с.

Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе: Пер. с чешск. 2-е изд. М.: ИЛ, 1960. 580 с.

Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. М.: Химия, 1970. 360 с.

Лазарев А. И. Органические реактивы в анализе металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 232 с.